

Centro de Investigación en Materiales Avanzados
Departamento de Estudios de Posgrado



***Modelación de Procesos de Remoción de
Arsénico en Agua con Humedales Construidos***

Tesis:
**Que para obtener el grado de
Doctor en Ciencia de Materiales**

Presenta:
María Cecilia Valles Aragón

Asesor:
Dra. María Teresa Alarcón Herrera

Chihuahua, Chih.

Agosto, 2013

Resumen

En varios países de América Latina millones de personas beben agua con altos niveles de arsénico (As) que ponen en riesgo su salud. En México son muchas las localidades (sobre todo rurales) cuyas fuentes de abastecimiento de agua se encuentran contaminadas con este metaloide. Existen diferentes métodos de tratamiento para reducir el As presente en el agua para alcanzar los niveles permisibles de agua para consumo humano. La eliminación de As del agua mediante metodologías convencionales es cara, por lo que se requiere del desarrollo de tecnologías simples, eficientes y de bajo costo.

Los humedales construidos son sistemas pasivos de depuración, compuestos por canales poco profundos donde procesos de depuración son ejecutados simultáneamente por componentes físicos, químicos y biológicos en su mesocosmos, constituido por plantas, medio poroso (suelo) y agua a tratar. Esta tecnología representa una opción sostenible y de bajo costo, con potencial para la remoción de As del agua. Sin embargo, los humedales construidos son sistemas muy complejos, pues existen diversas interacciones entre las diferentes componentes del sistema, resultando estos de una alta complejidad. La modelización y posterior simulación ayuda a comprender el funcionamiento de estos sistemas. Analizando los posibles mecanismos que ocurren en su interior, realizando predicciones de su comportamiento en determinadas condiciones y ayudando a encontrar un diseño óptimo para un determinado fin.

Los objetivos principales de este estudio fueron la modelación y simulación del comportamiento de un humedal construido de flujo subsuperficial en la remoción de As del agua a partir de datos de operación experimental; así como el estudio de la dinámica de fluidos del sistema y el análisis del comportamiento del potencial redox (Eh) y del pH durante este proceso de depuración.

Los experimentos se llevaron a cabo en prototipos de humedales construidos. Uno plantado con *E. macrostachya* (HA), otro plantado con *S. americanus* (HB) y un tercero sin plantar (HC). El sistema de humedales construidos se operó en paralelo durante 343 días, alimentándose con agua de pozo adicionada de As, con una concentración de $91 \pm 15 \mu\text{g/L}$, y un tiempo de retención hidráulico (TRH) de 2 días. Los parámetros monitoreados durante el experimento fueron: Eh , pH, temperatura dentro del humedal, temperatura ambiente, concentraciones de As total en entrada y salida. Para estudiar la dinámica de fluidos en función del tiempo y el flujo en los prototipos, se realizaron pruebas con cinco diferentes trazadores: Azul de metileno, Bromuro de Potasio (KBr), Rodamina B, Rodamina WT (Water Tracing), Cloruro de Litio (LiCl). En todos los casos el suministro de la solución trazadora fue por gravedad en un instante a la entrada de los humedales. 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 As retenido en el sistema.

Los resultados revelaron que los humedales plantados tienen una capacidad de retención de As (76% HA, 69% HB) superior al no plantado (32% HC). El balance de masa de As en los humedales plantados reveló que la mayor cantidad del As se depositó en el sustrato (73% en HA y 66% en HB). Aproximadamente 2% fue absorbido por las raíces de las plantas el 24 y 31% del As total salió en el efluente. El prototipo con *E. macrostachya* retuvo 7% más As que el plantado con *S. americanus*. La temperatura ambiental tuvo una gran influencia en el sistema. Durante los meses cálidos se registraron en el sistema condiciones oxidantes (87 a 501mV) en 84% de los días, el resto del tiempo tuvieron condiciones reductoras de hasta -513mV. En los meses templados los

humedales presentaron condiciones oxidantes en un rango de 161 a 516mV el 90% de los días, observándose condiciones reductoras de hasta -539mV en los días restantes. En los meses fríos se presentaron en general condiciones oxidantes. El pH de HA y HB se mantuvo en un rango de 7.0 a 8.0, a diferencia HC (sin plantas) mantuvo valores de pH más altos (8.0 a 8.5). La prueba de trazadores con Rodamina WT reveló que los prototipos tienen una eficiencia hidráulica satisfactoria, con un TRH calculado mayor que el teórico (77h).

La modelación del sistema y su posterior simulación con el software RCB-Arsenic consistió en la calibración de este conforme al dimensionamiento y condiciones hidráulicas (obtenidas de la prueba de trazadores) experimentales. La adición de los datos para la simulación de la retención de As se llevó en 4 etapas, en cada una de estas se adicionaron los mecanismos involucrados en el sistema: 1) precipitación de As con Fe + 2) adsorción del As en el medio granular + 3) retención por las plantas: uptake (absorción) + 4) retención por las plantas: rizofiltración (adsorción). En el modelo se agregaron los datos experimentales de operación del día 1 al 122, divididos en 3 periodos. Comparando los valores de As de salida simulados en cada periodo de operación contra los experimentales del humedal plantado con *E. macrostachya* (HA), los periodos 1 y 3 quedaron dentro del rango experimental, y el periodo 2 quedó fuera del rango experimental pero muy cercano al valor mínimo de este. El balance de masa simulado del periodo 3 (122 días de operación) comparado con el balance de masa experimental de HA a los 122 días de operación tiene un porcentaje de retención similar a este (periodo 3: 93%, HA: 92%).

La mayor eficiencia de retención de As se presentó en los humedales plantados (HA y HB) con respecto al no plantado (HC). Lo anterior se atribuye al incremento de la capacidad del suelo para retener As por la presencia de las plantas. Reteniéndose mayor porcentaje de As en el suelo indicando que el proceso mayor de retención fue la precipitación de As. La oxigenación de la rizósfera a través de las plantas, favoreció las condiciones oxidantes en la mayor parte del periodo operacional. Se evidenció una influencia directa de la variación estacional (que determina la temperatura del agua dentro de los humedales) sobre el *Eh*. Teniendo un medio con condiciones oxidantes en la temporada fría. Y la presencia de condiciones reducidas intermitentes en los días templados y cálidos. El modelo calibrado de RCB-Arsenic simula aceptablemente el comportamiento de las características hidráulicas y la retención de As de un humedal construido. La eliminación de As del agua con humedales construidos es técnicamente factible. Sin embargo es necesario enfatizar que la validez de este sistema puede ser modificada en función del medio poroso, la planta, las características del agua, condiciones ambientales y operación del sistema.

Contenido

Resumen	2
Contenido	4
Lista de Figuras.....	1
Lista de Tablas	4
1. Introducción.....	5
1.1 Problemática del Agua.....	5
1.2 Contaminación del Agua	5
1.2.1 Principales contaminantes químicos inorgánicos según la actividad.....	6
1.3 Arsénico	7
1.3.1 Toxicidad.....	7
1.3.2 Valores guía para Arsénico establecido por varias agencias reguladoras..	8
1.3.3 El Arsénico en el agua.....	9
1.3.4 Aspectos químicos del Arsénico en el agua.....	9
2. Marco Teórico.....	11
2.1 Sistemas de Tratamiento de Agua Contaminada con Arsénico	11
2.1.1 Oxidación/reducción.....	11
2.1.2 Separación sólido/líquido	11
2.1.3 Separación física	13
2.1.4 Procesos biológicos	14
2.1.5 Fitorremediación	14
2.2 Humedales Construidos	16
2.2.1 Humedales de flujo superficial.....	17
2.2.2 Humedales de flujo subsuperficial	17
2.2.3 Funciones de los humedales artificiales	18
2.2.4 Ventajas y desventajas de los humedales	20
2.2.5 Aplicaciones	21
2.3 Diseño de un Humedal	22
2.3.1 Profundidad	22
2.3.2 Porosidad.....	22
2.3.3 Medio granular	23
2.3.4 Volumen	23
2.3.5 Carga Hidráulica	23
2.3.6 Tiempo de retención	24
2.3.7 Gradiente hidráulico	24

2.3.8	Geometría del humedal	24
2.3.9	Dimensionamiento hidráulico.....	25
2.3.10	Sistema de distribución y captura	26
2.3.11	Vegetación	26
2.4	Procesos que Intervienen en la Retención de Arsénico en Humedales Construidos	29
2.4.1	Mecanismos fisicoquímicos: retención en el medio poroso.....	29
2.4.2	Mecanismos biológicos: remoción por las plantas	31
2.4.3	Efecto de factores ambientales en parámetros fisicoquímicos en la retención de Arsénico en humedal construido	32
2.5	Modelación	34
2.5.1	Modelos matemáticos aplicados a humedales construidos.....	36
2.5.2	Modelos matemáticos aplicados a la eliminación de Arsénico	36
2.5.3	Modelos matemáticos aplicados a humedales construidos de flujo subsuperficial para el tratamiento de aguas cargadas con Arsénico.....	37
2.6	Pruebas hidrodinámicas: Trazadores.....	43
2.6.1	Condiciones hidráulicas y limitaciones de los humedales construidos.....	43
2.6.2	Procedimiento	43
2.6.3	Parámetros a analizar en las pruebas con trazadores	45
2.6.4	Análisis cualitativo de la tendencia de la curva de concentración de trazador.....	48
3.	Objetivos, Justificación, Hipótesis y Contribución Científica	50
3.1	Objetivo General.....	50
3.2	Objetivos Particulares	50
3.3	Justificación	50
3.4	Hipótesis	50
3.5	Contribución Científica.....	51
4.	Metodología	52
4.1	Operación Experimental de Prototipos de Humedales Construidos (Modelo Físico).....	52
4.1.1	Prototipos.....	52
4.1.2	Medio granular	52
4.1.3	Plantas.....	53
4.1.4	Preparación del agua sintética	54
4.1.5	Pruebas hidrodinámicas: trazadores	55
4.1.6	Monitoreo de parámetros	58
4.1.7	Manejo y análisis de muestra al final del experimento	60

4.1.8	Distribución de Arsénico en el mesocosmos (balance de masa)	62
4.1.9	Análisis de resultados	62
4.2	Simulación de la Remoción de As con Humedales Construidos con el Modelo RCB-ARSENIC (Modelo Matemático).....	62
4.2.1	Caracterización hidráulica del humedal con RCB- ARSENIC	62
4.2.2	Simulación de la remoción de Arsénico del agua	67
5.	Resultados y Discusión.....	71
5.1	Operación Experimental de Prototipos de Humedales Construidos (Modelo Físico).....	71
5.1.1	Pruebas hidrodinámicas: pruebas de trazadores	71
5.1.2	Monitoreo de Parámetros	74
5.1.3	Mecanismos: análisis general del sistema	85
5.2	Simulación de la Remoción de As con Humedales Construidos con el Modelo RCB-ARSENIC (Modelo Matemático).....	86
5.2.1	Caracterización hidráulica del humedal con RCB- ARSENIC	86
5.2.2	Simulación de la remoción de As del agua	88
6.	Conclusiones	92
7.	Bibliografía	93

Lista de Figuras

Figura 1. Queratosis inducida por ingesta sostenida de As (Montero-Campos & Quesada-Kimsey, 2010).	8
Figura 2. Valores guía aceptados por cada país para la concentración de As del agua potable.....	8
Figura 3. Diagrama Eh-pH de especies acuosas de As en sistema As-O ₂ -H ₂ O a 25°C y 1 bar de presión total (Smedley & Kinniburgh, 2002).	9
Figura 4. a) Especies de As ⁵⁺ como función de pH. b) Especies de As ³⁺ como función de pH (Smedley & Kinniburgh, 2002).	10
Figura 5. Procesos implicados en la fitorremediación (Bernal, et al., 2007).....	16
Figura 6. Humedal de Flujo Superficial.....	17
Figura 7. Humedales de Flujo Subsuperficial.	18
Figura 8. Balance de masa en elemento diferencial.....	41
Figura 9. Representación gráfica elemento finito.....	42
Figura 10. Aplicación de trazadores a un reactor.....	44
Figura 11. Análisis de los datos de la curva de concentración con respecto al tiempo (CEPIS/OPS, 1992).	48
Figura 12. Prototipos de humedales construidos.	52
Figura 13. Prototipos de Humedales construidos, Flujo Sumergido.	53
Figura 14. Recolección de plantas.	53
Figura 15. Lavado de plantas <i>Eleocharis macrostachya</i> y <i>Schoenoplectus americanus</i> . ..	53
Figura 16. Trasplante y adaptación.	53
Figura 17. Plantas HA <i>Eleocharis macrostachya</i> y HB <i>Schoenoplectus americanus</i>	54
Figura 18. Salida flujo subsuperficial HC.....	54
Figura 19. Sistema de tres prototipos de humedales construidos.....	54
Figura 20. Diluciones de azul de metileno para gráfica absorbancia-concentración.	55
Figura 21. Inyección del trazador y el trazador con respecto al tiempo.	56
Figura 22. Diluciones de Rodamina B para gráfica absorbancia-concentración.	56
Figura 23. Rodamina B a la entrada y trayecto en HC.....	57
Figura 24. Diluciones de Rodamina WT para gráfica absorbancia-concentración	57
Figura 25. Rodamina WT a la entrada del HA y HB.	57
Figura 26. Rodamina WT a la entrada de HC.....	58
Figura 27. Distribución de los pozos de monitoreo de parámetros en cada humedal.	58

Figura 28. Pozos de monitoreo de parámetros en HA y HB.	59
Figura 29. Equipo y sonda para monitoreo de Eh	60
Figura 30. Sonda de monitoreo de conductividad/temperatura del agua y sensor de medición de intensidad de luz/temperatura ambiente.	60
Figura 31. Esquema de la extracción de muestras por sección de humedal.	60
Figura 32. Fraccionamiento de los cilindros de suelo de HC y muestra de suelo/planta de HA.	61
Figura 33. Homogenización y molienda de plantas.	61
Figura 34. Dimensiones y altura de la columna de agua a la salida del humedal considerando la inclinación de la pendiente.	62
Figura 35. Nodos del Humedal, malla GRID.....	63
Figura 36. Interpretación gráfica caso saturado con $k_{int}=5.31 \times 10^{-12} m^2$ y $h_{wfinal}=0.3125m$, de color azul los nodos que contienen agua y la línea roja el límite de nodos que deben contener agua.	64
Figura 37. Interpretación gráfica caso saturado con $K_{int}=1.2 \times 10^{-10} m^2$ y $h_{wfinal}=0.3125m$, de color azul los nodos que contienen agua y la línea roja el límite de nodos que deben contener agua.	65
Figura 38. Interpretación gráfica del caso saturado con $K_{int}=1.2 \times 10^{-10} m^2$ y $h_{wfinal}=0.30m$, de color azul los nodos que contienen agua y la línea roja el límite de nodos que deben contener agua.	65
Figura 39. Datos para el cálculo de la concentración de trazador agregada al modelo.	66
Figura 40. Velocidad de absorción de As basado en el experimento hecho (Olmos-Márquez, 2011).....	69
Figura 41. Concentración del trazador con respecto al tiempo a la salida del humedal.....	72
Figura 42. Concentración acumulativa de la sustancia trazadora a la salida del humedal.72	
Figura 43. Concentración acumulativa del trazador a la salida del humedal opuesto a F. 73	
Figura 44. Modelo Wolf y Resnick aplicado a la prueba de trazador con rodamina WT	74
Figura 45. Frecuencia de condiciones reductoras en el mesocosmos de HA, HB y HC....	75
Figura 46. Horas de duración de las condiciones reductoras en HA, HB y HC.	76
Figura 47. Concentración de oxígeno disuelto en las secciones de entrada y parte media de HA.....	77
Figura 48. Concentración de oxígeno disuelto en las secciones de entrada y parte media de HB.....	78
Figura 49. Concentración de oxígeno disuelto en las secciones de entrada y parte media de HC.	78
Figura 50. Diagramas de caja de HA, HB y HC del análisis de varianza de los valores del pH según los pozos de monitoreo.	79
Figura 51. Conductividad media en el mesocosmos de los prototipos de humedales construidos HA, HB, HC.....	80

Figura 52. Máximo nivel de intensidad de luz registrado al interior del invernadero durante el periodo experimental.	80
Figura 53. Remoción de As del agua de alimentación del sistema efectuada por los prototipos de humedales construidos.	81
Figura 54. Masa de As suministrada y acumulada en los prototipos.....	82
Figura 55. Balance de masa de la masa total de As de entrada de los prototipos de humedales construidos.....	82
Figura 56. Masa de As retenida por <i>Eleocharis macrostachya</i> (HA) y <i>Schoenoplectus americanus</i> (HB).....	83
Figura 57. Comparación de la concentración de Al, Fe, Ca, Mg en el suelo al inicio y final del experimento.	85
Figura 58. Comparación de la concentración de S, Na, P, Mn, Si en el suelo al inicio y final del experimento.	85
Figura 59. Representación gráfica de las curvas simuladas más representativas contra la experimental.....	87
Figura 60. Rango de As a la salida del humedal sin plantas (experimental) comparado con los valores de As a la salida de los 3 periodos simulados, para las fases 1 y 2 con un valor de X-H ₂ AsO ₄ de 6x10 ⁻⁰⁶	89
Figura 61. Salida de As simulada incrementando la concentración de X-H ₂ AsO ₄	89
Figura 62. Valores experimentales comparados contra valores simulados con una concentración de X-H ₂ AsO ₄ de 7x10 ⁰⁰	90
Figura 63. Concentraciones de As a la salida en HA comparadas con las concentraciones obtenidas con el modelo RCB-ARSENIC.....	91
Figura 64. Balance de masa del As simulado con RCB-ARSENIC y balance de masa de HA a los 122 días de operación experimental (HA).....	91

Lista de Tablas

Tabla 1. Contaminantes inorgánicos en agua clasificados por actividad(Rodriguez Fernandez-Alba, et al., 2006).....	6
Tabla 2. Ventajas y limitaciones de la fitorremediación (Velasco, et al., 2005).	16
Tabla 3. Funciones de las plantas en sistemas de tratamiento acuáticos (Llagas Chafloque & Guadalupe Gomez, 2006).....	19
Tabla 4. Órdenes de magnitud de la conductividad hidráulica (ks) en función del tipo de material granular utilizado como sustrato en un humedal construido de flujo subsuperficial.	25
Tabla 5. Plantas Acuáticas que acumula y/o retienen metales.	27
Tabla 6. Clasificación de modelos (pares de tipos de modelos) (Jorgensen & Bendoricchio, 2001).	35
Tabla 7. Concentración de elementos traza contenidos en el medio granular.....	52
Tabla 8. Características del agua de pozo que se utilizó para la preparación del agua sintética	55
Tabla 9. Condiciones de entrada de los periodos experimentales simulados.....	67
Tabla 10. Reacciones de Complejación acuosa incluidas en el RCB-ARSENIC (Llorens, et al., 2013).	68
Tabla 11. Reacciones de Precipitación/disolución del As.....	68
Tabla 12. Reacciones de Precipitación/disolución del medio granular.....	68
Tabla 13. Relación de las pruebas realizadas con los diferentes trazadores, datos obtenidos y en función de estos los comentarios acerca de la eficacia de la prueba.....	71
Tabla 14. Temperatura ambiental y del agua de los humedales durante el tiempo de operación.	74
Tabla 15. Rango de Eh (mV) en el mesocosmos de cada prototipo.....	76
Tabla 16. Valores de pH en los pozos de monitoreo.....	79
Tabla 17. Comparativo de las simulaciones realizadas con RCB-ARSENIC de la prueba de trazadores contra la experimental.	88

1. Introducción

1.1 Problemática del Agua

Las estimaciones indican que cerca de 1,5 millones de personas carecen de agua potable y que por lo menos 5 millones de muertes al año se pueden atribuir a las enfermedades transmitidas por el agua. Con más de 70% del planeta cubierto por los océanos, la gente ha actuado como si estos mismos cuerpos de agua podrían servir como un basurero sin límites para los desechos. Las aguas negras, basura y los derrames de petróleo han comenzado a desbordar la capacidad de dilución de los océanos, y la mayoría de las aguas costeras están contaminadas (Krantz & Kifferstein, 1998).

México comprende regiones húmedas y regiones semiáridas o áridas: las regiones húmedas corresponden preferentemente a zonas de baja altitud al sureste del país, mientras las zonas semiáridas y áridas corresponden al centro y norte del país, ocupado en gran parte por el altiplano mexicano (Escalas Cañellas, 2006).

Según la Comisión Nacional del Agua, el 70% de la precipitación se pierde por evapotranspiración, dejando una disponibilidad natural de agua de 475 km^3 al año (escurrimiento superficial e infiltración). Esto representa un promedio de $4,505 \text{ m}^3/(\text{hab/año})$. Una disponibilidad natural inferior a los $2,000 \text{ m}^3/(\text{hab/año})$ se considera un indicador de escasez de agua. Por tanto, la disponibilidad promedio mexicana está bastante por encima de ese valor, sin embargo, la distribución de recursos hídricos es muy desigual en México. Mientras el Sureste mexicano tiene una disponibilidad natural de $13,290 \text{ m}^3/(\text{hab/año})$, el resto del país tiene sólo un promedio de $1,835 \text{ m}^3/(\text{hab/año})$. El 68% del agua disponible se encuentra en regiones donde vive sólo el 23% de la población, y se genera el 15% del PIB, mientras que el 32% del agua disponible se encuentra en regiones donde se concentra el 77% de la población y se genera el 85% del PIB. Existe, por tanto una considerable presión sobre los recursos hídricos en amplias regiones de México. Más aún, la concentración de la población en áreas metropolitanas conduce localmente a fuertes presiones sobre los recursos hídricos (Escalas Cañellas, 2006).

1.2 Contaminación del Agua

Los contaminantes ocurren de manera artificial (producidos por la mano del hombre) o natural. Algunos contaminantes son organismos que incluyen patógenos estos organismos vivientes se pueden propagar por medio de desechos sólidos humanos y animales. Otros contaminantes son los productos fabricados por la mano del hombre para uso industrial y agrícola, incluidos los metales como plomo y mercurio, además de sustancias y compuestos químicos peligrosos como insecticidas y fertilizantes (National Academy of Sciences, 2008). Los elementos que se encuentran de forma natural pueden también contaminar el agua, las toxinas como el As pueden ocurrir naturalmente a niveles inaceptables (Bauer, et al., 2008). El agua contaminada deberá ser tratada antes de que se pueda usar para el consumo humano (National Academy of Sciences, 2008).

El 59% del consumo total de agua en los países desarrollados se destina a uso industrial, el 30% a consumo agrícola y un 11% a gasto doméstico. En 2025, el consumo de agua destinada a uso industrial alcanzará los $1,170 \text{ km}^3 / \text{año}$, cifra que en 1995 se situaba en $752 \text{ km}^3 / \text{año}$. El sector productor no sólo es el que más gasta, también es el que más contamina. Más de un 80% de los desechos peligrosos del mundo se producen

en los países industrializados, mientras que en las naciones en vías de desarrollo un 70% de los residuos que se generan en las fábricas se vierten al agua sin ningún tipo de tratamiento previo, contaminando así los recursos hídricos disponibles. Estos datos aportan una idea de la importancia que tiene el tratamiento y la reutilización de aguas residuales en el sector industrial en el mundo, y más aún en países que saldan su balance de recursos hídricos con números rojos (Rodríguez Fernandez-Alba, et al., 2006).

El adecuado tratamiento de aguas residuales industriales y su posterior reutilización para múltiples usos contribuye a un consumo sostenible del agua y a la regeneración ambiental del dominio público hidráulico y marítimo y de sus ecosistemas. Sin olvidar que el agua de calidad es una materia prima crítica para la industria (Rodríguez Fernandez-Alba, et al., 2006).

1.2.1 Principales contaminantes químicos inorgánicos según la actividad

Tabla 1. Contaminantes inorgánicos en agua clasificados por actividad (Rodríguez Fernandez-Alba, et al., 2006).

Emisoras directas de contaminantes inorgánicos en agua clasificados por actividad.	
<i>Arsénico y sus compuestos</i>	Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos
	Industria química inorgánica de base o fertilizantes
	Producción de cemento y materiales cerámicos
	Plantas de procesamiento de residuos peligrosos
<i>Cadmio y sus compuestos</i>	Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos
<i>Cloruros</i>	Plantas de combustión
	Industria química inorgánica de base o fertilizantes
	Industria Química Orgánica de base
<i>Cromo y sus compuestos</i>	Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos
<i>Cobre y sus compuestos</i>	Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos
	Industria química inorgánica de base o fertilizantes
	Industria Química Orgánica de base
	Plantas de combustión
<i>Cianuros</i>	Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos
	Industria Química Orgánica de base
<i>Fluoruros</i>	Industria química inorgánica de base o fertilizantes
	Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos
	Industria Química Orgánica de base
<i>Plomo y sus compuestos</i>	Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos
	Industria química inorgánica de base o fertilizantes
	Industria Química Orgánica de base
	Refinerías de petróleo y gas
<i>Mercurio y sus compuestos</i>	Industria química inorgánica de base o fertilizantes
	Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos
	sinterización de minerales metálicos
<i>Níquel y sus compuestos</i>	Industria Química Orgánica de base
	Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos
	Industria química inorgánica de base o fertilizantes
<i>Compuestos orgánicos de estaño</i>	Industria Química Orgánica de base
	Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos
	Industria química inorgánica de base o fertilizantes
	Industria Química Orgánica de base
<i>Fósforo</i>	Industria de la madera y papel
	Industrias lácteas, mataderos y otras
	Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos
	sinterización de minerales metálicos
<i>Zinc y sus compuestos</i>	Industria Química Orgánica de base
	Industria química inorgánica de base o fertilizantes
	Industria de la madera y papel
	Industria Química Orgánica de base

1.3 Arsénico

El As es un elemento no esencial para el desarrollo de los seres humanos, por lo que se considera una sustancia tóxica de alta prioridad. Su presencia en los suelos y agua es frecuente debido a diferentes actividades humanas y fuentes geogénicas (Bauer, et al., 2008; Moreno, et al., 2009; Rahman, et al., 2011; Ali, et al., 2013; Lievremont, et al., 2009).

En los últimos años, ha habido una creciente contaminación con As de los cuerpos de agua, el suelo y los cultivos en muchas regiones del mundo (Rahman, et al., 2011). México, Estados Unidos de América (USA), Chile y Argentina son los países más afectados por el problema del As en América, donde se estima que 14 millones de personas beben de forma permanente agua con niveles de As que ponen en riesgo su salud. Concentraciones de As extremadamente elevadas, del orden de 1mg As/l, fueron encontradas en algunos pozos de Latinoamérica (Castro de Esparza, 2006; Zurita, et al., 2012; Litter, et al., 2010), entre ellos están Bolivia y Perú. Se ha estimado que por lo menos 4 millones de personas están expuestas a niveles de As superiores a 0.05 mg As/l solo en Latinoamérica (Bundschuh, et al., 2006), por lo que corren graves riesgos de salud.

En México, actualmente no existe una estimación de la población expuesta a la ingestión de As en el agua de bebida. Sin embargo, se conoce que son muchas las localidades en el país cuyas fuentes de abastecimiento de agua se encuentran contaminadas con este metaloide. Estas localidades se ubican en los estados de Chihuahua, Coahuila, Durango, San Luis Potosí, Guanajuato, Jalisco, Morelos, Hidalgo y Guerrero. En Chihuahua el As ha sido determinado en el 65% de los municipios. En dichas poblaciones las concentraciones de As en agua superan los valores establecidos por la normativa mexicana de 0.025 mg As/l (NOM 127 SSA1-1994, 1994) (Rivera Huerta, et al., 2008).

En otras regiones del mundo como India, China y Taiwán, el problema es aún mayor (Castro de Esparza, 2006; Lizama, et al., 2011).

En la mayoría de los casos aún no se implementa un proceso de tratamiento debido a varias razones, entre las que destacan el coste de la inversión inicial, el coste de la operación y el mantenimiento de la planta o de los equipos de tratamiento (Rivera Huerta, et al., 2008).

1.3.1 Toxicidad

La toxicidad del As depende del estado de oxidación, estructura química y solubilidad en el medio biológico. La escala de toxicidad del As decrece en el siguiente orden: Arsina > As³⁺ inorgánico > As³⁺ orgánico > As⁵⁺ inorgánico > As⁵⁺ orgánico > compuestos arsenicales y As elemental (Castro de Esparza, 2006; Lizama, et al., 2011).

Se conoce que las principales rutas de exposición de las personas al As son la ingestión e inhalación, que es acumulable en el organismo por exposición (USEPA, 2010).

La exposición prolongada a bajas concentraciones de As puede afectar a diversos órganos del cuerpo humano. Los órganos más afectados son la piel, el feto en desarrollo, el hígado, y los sistemas vascular, pulmonar, nervioso y endocrino. Estos efectos están ligados a la dosis de consumo, y los encontramos mayormente en casos de exposición oral, aunque la exposición por inhalación tiene también efectos adversos para la salud (World Health Organization, 2010).

Entre los efectos tóxicos por consumo de agua con altos contenidos de As pueden mencionarse: hiperpigmentación, hiperqueratosis (Figura 1), gangrena y cáncer de piel, cirrosis, hemoangioendotelioma, problemas de reabsorción renal, inhibición de la síntesis de la porfirina, abortos, neuropatía periférica, parálisis, pérdida de la audición, inhibición de algunas enzimas, inhibición de la fosforilación oxidativa y de la reparación del ADN, así como daños en el intestino (USEPA, 2010). De ahí la importancia de una tecnología de tratamiento para la remoción de As del agua de consumo humano.

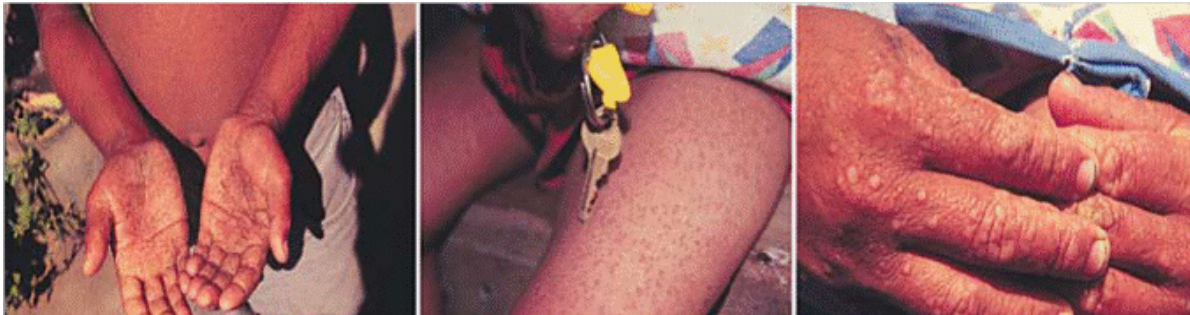


Figura 1. Queratosis inducida por ingesta sostenida de As (Montero-Campos & Quesada-Kimsey, 2010).

1.3.2 Valores guía para Arsénico establecido por varias agencias reguladoras

Por todo ello, y debido a diferentes sucesos de intoxicaciones por As en algunos países, los valores guía del As en agua potable están más bajos que nunca.

Los límites máximos permitidos y valores guía adoptados por distintos organismos internacionales y nacionales de distintos países para la regulación del contenido en As del agua de bebida para el consumo humano se encuentran reflejados en la Figura 1, dónde se puede observar la concentración máxima permitida en distintos países en código de color. La Organización Mundial de la Salud (OMS) recomienda un límite de 10 µg/l de As en el agua para el consumo humano. De acuerdo con este valor, la presencia de As en el agua para el consumo humano afecta potencialmente alrededor de 140 millones de personas alrededor del mundo (Litter, et al., 2010).

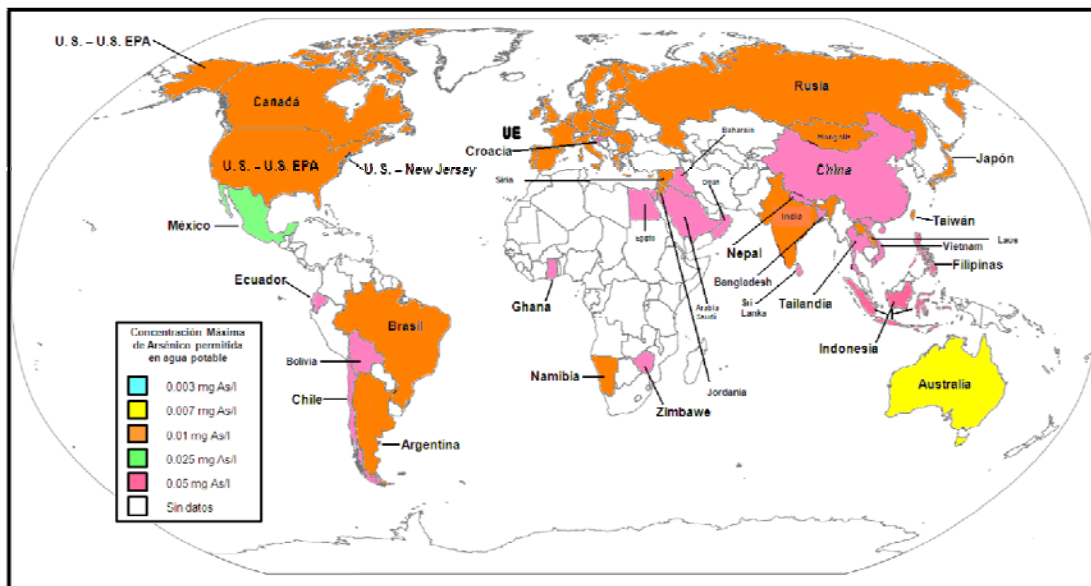


Figura 2. Valores guía aceptados por cada país para la concentración de As del agua potable.

1.3.3 El Arsénico en el agua

El As se presenta en forma natural en rocas sedimentarias y rocas volcánicas, y en aguas geotermales. El As se presenta en la naturaleza con mayor frecuencia como sulfuro de As y Arsenopirita, que se encuentran como impurezas en los depósitos mineros, o como arsenato (As^{5+}) y arsenito (As^{3+}) en las aguas superficiales y subterráneas (USEPA, 2010).

El As está presente en el agua por la disolución natural de minerales de depósitos geológicos, la descarga de los efluentes industriales y la sedimentación atmosférica. El As se encuentra en las aguas naturales como especie disuelta, la cual se presenta por lo común como oxianiones con As en dos estados de oxidación, As^{3+} y As^{5+} (Smedley & Kinniburgh, 2002; Stottmeister, et al., 2006). Aunque tanto As^{5+} como As^{3+} son móviles en el medio, el As^{3+} es el estado más lábil y biotóxico (Lillo, 2008; Barragne-Bigot, 2004; Stottmeister, et al., 2006; Marchand, et al., 2010; Handley, et al., 2013).

1.3.4 Aspectos químicos del Arsénico en el agua

El estado de oxidación del As, y por tanto su movilidad, están controlados fundamentalmente por las condiciones redox (Eh) y el pH (Guo, et al., 1997) (Figura 3).

El As es un elemento singular entre los metaloides y elementos formadores de oxianiones por su sensibilidad a movilizarse en los valores de pH típicos de las aguas subterráneas (pH 6.5-8.5). Como aproximación, y sin tener en cuenta otros factores como contenido en materia orgánica, en condiciones oxidantes, el estado As^{5+} predomina sobre As^{3+} , encontrándose fundamentalmente como H_2AsO_4^- a valores de pH bajos (pH < 6.9), mientras que a pH mayor, la especie dominante es HAsO_4^{2-} (en condiciones de extrema acidez, la especie dominante será H_3AsO_4 , mientras que en condiciones de extrema basicidad, la especie dominante será AsO_4^{3-}). En condiciones reductoras a pH < 9.2, predominará la especie neutra (Figura 3) (Smedley & Kinniburgh, 2002).

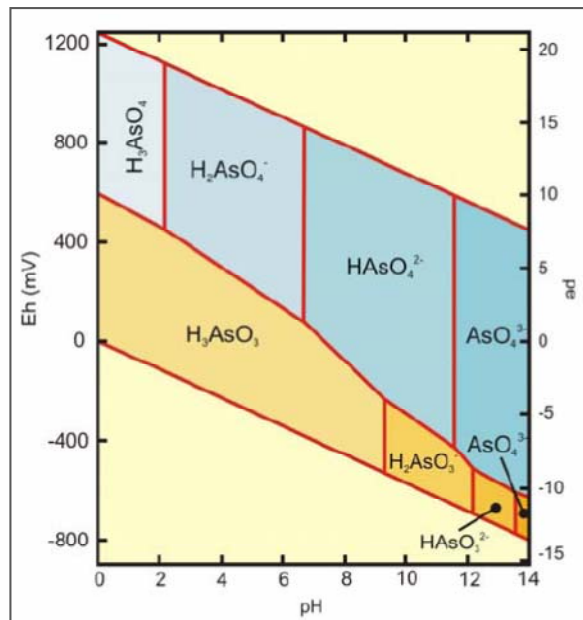


Figura 3. Diagrama Eh-pH de especies acuosas de As en sistema As-O₂-H₂O a 25°C y 1 bar de presión total (Smedley & Kinniburgh, 2002).

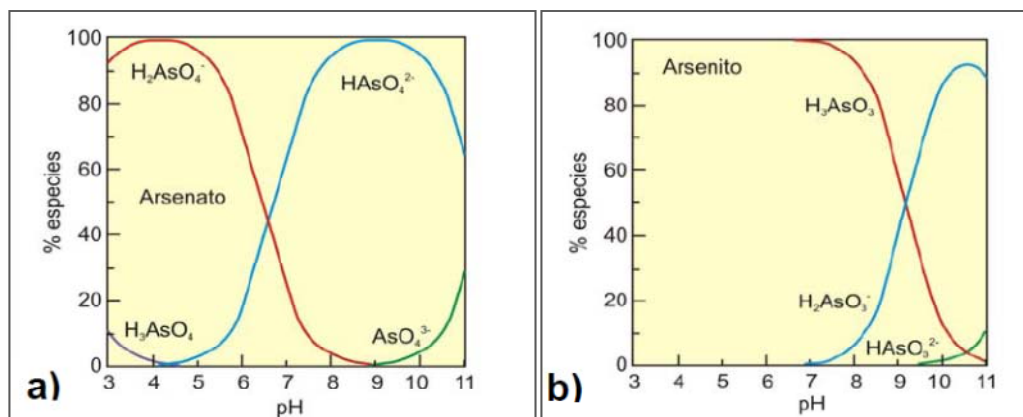


Figura 4. a) Especies de As^{5+} como función de pH. b) Especies de As^{3+} como función de pH (Smedley & Kinniburgh, 2002).

La forma pentavalente del As As^{5+} tiende a predominar frente a la forma trivalente As^{3+} en las aguas superficiales, más oxigenadas que las aguas subterráneas (Lillo, 2008; Lizama, et al., 2011). Sin embargo, en estas últimas no siempre predomina la forma trivalente, pudiéndose encontrar ambos estados de oxidación. Las concentraciones y proporciones relativas de As^{3+} y As^{5+} dependen de la entrada de As en el sistema, las condiciones redox y la actividad biológica. Por ejemplo, la presencia de As^{3+} puede ser mantenida en condiciones óxicas por reducción biológica de As^{5+} . Por otra parte, la cinética de las reacciones redox es muy lenta por lo que las relaciones As^{5+}/As^{3+} observadas en muchas ocasiones no corresponden exactamente con las condiciones redox del medio, reflejando desequilibrio termodinámico (Lillo, 2008).

Es más difícil remover As^{3+} que As^{5+} de aguas contaminadas, ya que en aguas naturales bajo condiciones normales de pH (6.0-9.0), As^{3+} es más comúnmente encontrado como especie sin carga (H_3AsO_3), y las especies cargadas negativamente son encontradas solo a $pH < 9$ ($H_2AsO_3^-$, $HAsO_3^{2-}$ y AsO_3^{3-}). Por otro lado, el As^{5+} es encontrado comúnmente como especies con cargas negativas ($H_2AsO_4^-$ y $HAsO_4^{2-}$); que son más fáciles de remover que las especies sin carga, porque las cargas del As^{5+} oxianiones les permiten ser removidos por sorción, intercambio de aniones o precipitación/coprecipitación (Lizama, et al., 2011; Smedley & Kinniburgh, 2002).

Las especies de As en el agua pueden tener diferentes vías de transformación: (1) metilación o desmetilación mediante la interacción con organismos biológicos, (2) oxidación o reducción biótica o abiótica, (3) sorción en los sólidos, (4) precipitación y (5) coprecipitación (Lizama, et al., 2011).

2. Marco Teórico

2.1 Sistemas de Tratamiento de Agua Contaminada con Arsénico

Existen diferentes métodos de tratamiento para reducir el As presente en el agua y alcanzar los niveles de los valores guía de agua para consumo humano:

- Óxido reducción
- Separación sólido- líquido:
 - Ablandamiento con cal
 - Coagulación - Adsorción - filtración
 - Presencia de fierro y manganeso
 - Intercambio iónico
 - Alúmina activada
- Separación física
 - Osmosis inversa y nano filtración
 - Electrodialisis inversa
- Procesos biológicos
- Fitorremediación
 - Humedales construidos

En la mayoría de casos la eficiencia del proceso elegido depende de la concentración inicial de As, estado de oxidación, el pH, potencial oxido reducción y presencia de otros compuestos químicos (Castro de Esparza, 2006).

Las tecnologías convencionales incluyen procesos básicos como la coagulación, floculación, sedimentación, filtración y la ósmosis inversa, entre otros. Dichos sistemas presentan dificultades al tratar de aplicarlas en áreas rurales o de baja densidad poblacional, ya que requieren de personal capacitado para la operación y mantenimiento. Además, la eliminación de contaminantes en aguas mediante metodologías tradicionales es cara, por lo que se hace necesaria la consideración de tecnologías simples, eficientes y de bajo coste, pero a la vez, socialmente aceptadas por la población, para la remoción in situ del As (Litter, et al., 2010).

2.1.1 Oxidación/reducción

Mediante este proceso se oxida el As^{3+} a As^{5+} para mejorar su remoción en procesos complementarios. Se puede usar cloro, dióxido de cloro, ozono y permanganato de potasio. La oxidación catalítica del As^{+3} es posible en presencia de óxido de cobre, carbón activado y radiación UV. Uno de los inconvenientes de este proceso es el tiempo de reacción (Castro de Esparza, 2006).

2.1.2 Separación sólido/líquido

Los procesos de precipitación, coprecipitación, adsorción e intercambio iónico pueden transferir el As de la fase disuelta a la fase sólida. En algunos casos el sólido que provee la superficie de adsorción es grande y fijo, por ejemplo, granos de resina de intercambio iónico, por lo cual se requiere una separación adicional. Los sólidos formados in situ (a través de precipitación o coagulación) deben separarse del agua por sedimentación ó filtración (Castro de Esparza, 2006).

A. Ablandamiento con cal

Es un método usado para remover la dureza del agua y consiste en adicionar cal ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) al agua. La cal $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se hidroliza y reacciona con el ácido carbónico para formar carbonato de calcio, el cual actúa como el agente adsorbente en la remoción de As. Este proceso es típicamente usado solo con aguas muy duras y con tratamiento a pH en el rango de 10 a 12. (Castro de Esparza, 2006).

B. Coagulación-filtración-adsorción

La remoción de As mediante la coagulación puede aplicarse combinando con filtración y/o con adsorción, para lo cual hay que estudiar las mejores condiciones de aplicación según las características del agua a tratar (Castro de Esparza, 2006). El tipo y la dosis del coagulante y el pH influyen en la eficiencia del proceso (Rivera Huerta & Piña Soberanis, 2006).

El sulfato de aluminio es el coagulante más usado en el tratamiento del agua debido a su bajo costo y manejo relativamente sencillo, aunque también se usan otros productos como el sulfato ferroso y férrico, clorosulfato férrico, cloruro férrico, alumbre, y carbonato de magnesio. Estas sales se hidrolizan en el agua formando hidróxidos de Fe y Al, los cuales producen flóculos gelatinosos que se aglutinan facilitando el proceso de separación de los materiales disueltos y coloidales (Castro de Esparza, 2006). El As se liga a los flóculos, que posteriormente son removidos por sedimentación y/o filtración en lechos granulares. Este tratamiento tiene la desventaja de requerir valores de pH neutros o ligeramente ácidos en el agua para tener altas eficiencias de remoción además de que consume alcalinidad del agua (Rivera Huerta & Piña Soberanis, 2006). Debido a la dificultad de remover As^{+3} por coagulación, se requiere de su oxidación a As^{+5} (Castro de Esparza, 2006).

C. Presencia de fierro y manganeso

La geoquímica del As revela que altas concentraciones de As en el agua subterránea con frecuencia están asociadas a altas concentraciones de Fe^{+2} y Mn^{+2} (Smedley & Kinniburgh, 2002). Las fuentes de agua que contienen Fe y/o Mn y As pueden tratarse con procedimientos convencionales para la remoción de Fe/Mn. Estos procesos pueden reducir significativamente el As y remover el Fe y el Mn de la fuente de agua, con base en los mecanismos que ocurren con la adición de Fe. Cuando la concentración natural de Fe/Mn no es suficiente para alcanzar el nivel necesario para la remoción de As, este puede adicionarse (Castro de Esparza, 2006).

La oxidación para remover Fe^{+2} y Mn^{+2} , conduce a la formación de hidróxidos que remueven el As soluble por reacciones de coprecipitación y adsorción. Con Fe^{+2} o Mn^{+2} sin oxidar no se produce la remoción de As (Castro de Esparza, 2006).

Cada mg/L de Fe^{+2} removido es capaz de adsorber 83% de un afluente de 0.022 mg/L de As^{+5} , produciendo un efluente de 0.0035 mg/L As. La precipitación de 3 mg/L de Mn^{+2} podría producir un efluente con 0.00375 mg/L de As residual, en un afluente con 0.012 mg/L (Castro de Esparza, 2006).

Para el agua subterránea con alto contenido de Fe disuelto, el tratamiento tradicional de aireación y filtración con arena frecuentemente ofrece la reducción de As al nivel sugerido por las normas existentes. La ventaja de este método es que no genera residuos, solamente gránulos con una densidad de aproximadamente 3 kg/L (Castro de Esparza, 2006).

D. Intercambio iónico

Es un proceso físico y químico, en el cual los iones de una especie dada son desplazados de un material insoluble de intercambio (resina) por otros iones que se encuentran en solución (Castro de Esparza, 2006).

En la remoción de As, las resinas de intercambio aniónico requeridas son de base débil y fuerte. Las de base fuerte pueden remover el As^{5+} del agua produciendo un efluente con menos de 0,001 mg/L de As. Este método no remueve el As^{3+} y permite la diferenciación analítica entre las especies de As. Los principales interferentes del proceso son el sulfato y los sólidos disueltos totales; el Fe y Mn pueden provocar la obstrucción del lecho. Cuando se presentan estos parámetros en concentraciones altas, el agua requiere un pretratamiento (Castro de Esparza, 2006).

La remoción del As es relativamente independiente del pH y la concentración inicial de este afluente y es casi completa (85-100%). Las ventajas de las resinas de intercambio iónico son su fácil regeneración con cloruro de sodio, su amplio rango de pH y el mejoramiento de la calidad del agua por la remoción de cromato, nitrato y nitrito. Este método es relativamente costoso y la regeneración de la resina produce salmueras ricas en As (Castro de Esparza, 2006).

E. Alúmina activada

Es un tipo de intercambio iónico, donde los iones presentes en el agua son adsorbidas por la superficie oxidada de la alúmina activada. La técnica es efectiva para el tratamiento de agua con alto contenido de sólidos disueltos. Sin embargo el selenio, flúor, cloro y sulfato, a niveles altos, pueden competir por los sitios de adsorción con el As. La alúmina activada es altamente selectiva para As^{5+} , siendo la eficiencia de remoción de As mayor de 95%. La remoción del As^{5+} ocurre bajo condiciones moderadamente ácidas (pH 5.5-6), donde las superficies de la alúmina están protonadas (Castro de Esparza, 2006).

Su alta selectividad constituye un problema para su regeneración (pérdida de 5 a 10% de la capacidad de adsorción/ciclo) de la superficie de tratamiento. Este método es ineficiente para la remoción completa de As^{3+} debido al carácter no iónico en el rango de pH común de las aguas naturales. Las aguas con alto contenido de sólidos, Fe y Mn, requieren antes un pretratamiento para evitar la obstrucción del medio. Por ello, se recomienda para tratamiento de aguas subterráneas a fin de evitar la alta carga de sólidos que pueden tener las aguas superficiales (Castro de Esparza, 2006).

El tratamiento con alúmina activada tiene altas eficiencias pero presenta el inconveniente del costo y la disponibilidad del material además de los riesgos que representa el manejo de ácidos y bases; mientras que los procesos de membrana y de intercambio iónico requieren de pretratamiento (Rivera Huerta & Piña Soberanis, 2006).

2.1.3 Separación física

Algunas membranas sintéticas pueden actuar como un filtro molecular para remover el As y otros compuestos particulados disueltos, ya que pueden ser permeables a ciertos compuestos disueltos, pero excluye a otros (Castro de Esparza, 2006).

A. Ósmosis inversa y nanofiltración

Es un proceso para eliminar las sustancias disueltas presentes en el agua, forzando la circulación del agua por una membrana semipermeable bajo una presión superior a la osmótica. Proporciona eficiencias de remoción del orden de 95% cuando la presión de

operación está a 1 psi ideal (75 a 250 psi). La remoción del As es independiente del pH y de la presencia de otros solutos. La membrana requiere que el agua a tratar no contenga cantidades excesivas de material coloidal, en especial materia orgánica. En la nanofiltración, la eficiencia de remoción del As alcanza a 90% (Castro de Esparza, 2006).

Las principales desventajas son: Las bajas tasas de recuperación de agua (10-20%), la necesidad de operar a presiones bastante altas, costos de operación altos, el agua tratada tiene muy bajos niveles de sólidos disueltos, lo que le confiere características corrosivas y bajos niveles de micronutrientes importantes para la salud humana (Castro de Esparza, 2006).

B. Electrodialisis inversa

Su eficiencia de remoción es de hasta 80%. En un efluente de 0,021 mg/L de As se obtuvo una concentración residual de 0,003 mg/L. El porcentaje de recuperación del agua tratada es de 20 a 25% con respecto al afluente. Esto es un problema para regiones que tienen escasez de agua. Esta técnica no es competitiva con respecto a los métodos de ósmosis inversa y nanofiltración, en cuanto a costos y eficiencia del proceso (Castro de Esparza, 2006).

2.1.4 Procesos biológicos

La actividad bacteriana puede jugar un papel catalizador importante en varios de los procesos de remoción de As, pero se conoce poco sobre la viabilidad del uso de procesos biológicos para eliminar el As en agua (Castro de Esparza, 2006).

Últimamente se están proponiendo como proceso alternativo para la remoción de As. Estudios a escala piloto muestran que condiciones óptimas de pH, temperatura y oxígeno permiten la filtración biológica y eliminación simultánea de As^{+3} y Fe. El parámetro crítico es la concentración inicial de Fe. A mayor concentración de este, la eficiencia de la remoción del As llega a ser >90%, y a menor concentración, la eficiencia es de aproximadamente 40%. Para sistemas de agua con bajas concentraciones de Fe, es recomendable adicionar sulfato ferroso para completar la remoción del As. La fijación del As^{+3} en los óxidos de Fe producidos por la actividad bacteriana es el mecanismo principal. La filtración biológica para el tratamiento de As puede aplicarse a cualquier sistema de agua subterránea para la oxidación bacteriológica del Fe (Castro de Esparza, 2006).

2.1.5 Fitorremediación

La fitorremediación se basa en la capacidad de las plantas en concentrar y/o degradar contaminantes. Se puede considerar como la ingeniería de las plantas verdes, utilizada para remover, contener o volver inocuos contaminantes ambientales como metales pesados, elementos traza, compuestos orgánicos y compuestos radiactivos en suelo o agua. En este concepto se incluyen todos los procesos biológicos, químicos y físicos influenciados por las plantas, que ayudan a la absorción, secuestro, degradación y metabolismo de los contaminantes, sea por plantas o por organismos de vida libre que constituyen la rizósfera de las plantas (López, et al., 2010; Ali, et al., 2013).

La fitorremediación contempla los procesos básicos de: extracción, estabilización, volatilización, degradación, e inmovilización (Figura 5). Dependiendo de la estrategia de recuperación, estos procesos darán lugar a la contención de los contaminantes o a la eliminación de los mismos (Bernal, et al., 2007).

Fitoestabilización. Es el uso de ciertas especies de plantas para inmovilizar contaminantes presentes en suelos a través de su absorción y acumulación en las raíces,

adsorción en las raíces o precipitación por la presencia de exudados. Estos mecanismos conducen a la estabilización física de los suelos a través de una reducción en la movilidad, toxicidad y/o biodisponibilidad de los contaminantes. Las plantas usadas con este fin deben ser especies no comestibles o especies en las que la traslocación de metales a los tejidos que crecen arriba del suelo (y que puedan consumirse por animales o humanos) sea mínima (Ali, et al., 2013).

Fitovolatilización. Implica la captación de contaminantes volátiles (Hg y Se) por plantas y su posterior volatilización o liberación (en su forma original o modificada) a la atmósfera. Este mecanismo puede tener ventajas sobre la fitoextracción debido a que no es necesaria la cosecha ni la disposición de biomasa; sin embargo, es una tecnología de gran controversia por las implicaciones ambientales de la liberación de metales a la atmósfera. Aunque es una tecnología con potencial para la remediación de suelos contaminados con Hg y Se, es indispensable considerar el empleo de sistemas para la captura de emisiones (Velasco, et al., 2005).

Fitoextracción. Se refiere a la concentración y traslocación, a través de las raíces, de contaminantes metálicos presentes en el suelo hacia diferentes partes cultivables de la planta, dando como resultado la limpieza del sitio. Durante este proceso, el contaminante debe encontrarse biodisponible para que la absorción por la raíz pueda ocurrir. La traslocación del contaminante desde la raíz a los brotes de la planta, hace que el tejido pueda cultivarse fácilmente y disminuye la exposición de los trabajadores (Ali, et al., 2013).

La eficiencia de fitoextracción puede ser calculada por el factor de bioconcentración y el de traslocación (Ali, et al., 2013):

$$FB = \frac{C_{cosecha}}{C_{matriz}} \times 100$$

Donde:

FB= Factor de bioconcentración

C_{cosecha}= Concentración del contaminante en la biomasa cosechada de la planta

C_{matriz}= Concentración del contaminante en la fuente de contaminación

$$FT = \frac{C_{parte\ aerea}}{C_{raíz}} \times 100$$

Donde:

FT= Factor de traslocación

C_{parte aérea}= Concentración del contaminante en la parte aérea de la planta.

C_{raíz}= Concentración del contaminante en la raíz de la planta.

Rizofiltración. Es una técnica de fitorremediación para descontaminar aguas, en donde el elemento contaminante se absorbe, forma complejos e interacciona con las raíces, de modo que se acumula en las raíces ya sea externa o internamente. La cosecha y procesamiento de las raíces eso permite eliminar el contaminante del agua (López, et al., 2010).

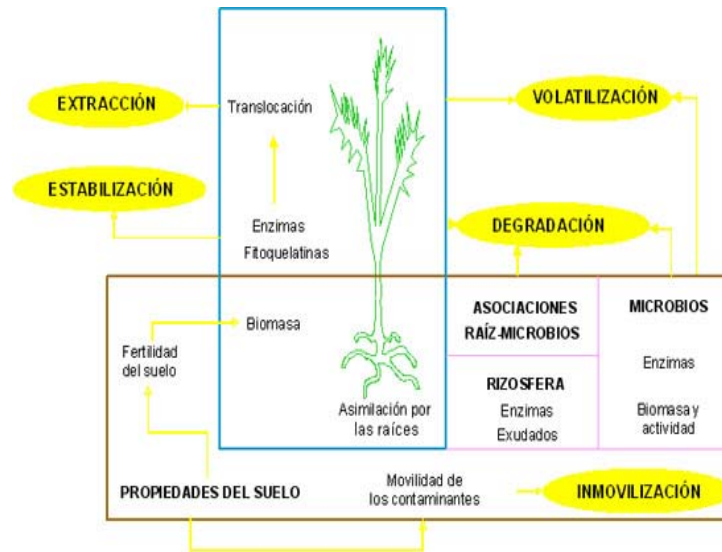


Figura 5. Procesos implicados en la fitorremediación (Bernal, et al., 2007).

Tabla 2. Ventajas y limitaciones de la fitorremediación (Velasco, et al., 2005).

Ventajas	Limitaciones
<ul style="list-style-type: none"> ◆ Aplicable <i>in situ</i>: evita la excavación ◆ Menos destructiva para el ambiente ◆ Bajos costos ◆ Se requiere de un mínimo mantenimiento y el manejo de materiales es mínimo ◆ Baja generación de residuos secundarios, bajas emisiones al aire y agua ◆ Versátil para el tratamiento de una gama de compuestos peligrosos ◆ Es posible atrapar metales que se encuentren en formas químicas móviles ◆ Usualmente, el suelo queda fértil y puede crecer nueva vegetación ◆ Concentración del contaminante: se generan menores volúmenes para disponer 	<ul style="list-style-type: none"> ◆ El tipo de planta determina la profundidad de la zona a tratar (unos cm - varios metros) ◆ Aplicable para sitios con concentraciones bajas a moderadas ◆ Riesgo de entrada de los contaminantes en la cadena trófica ◆ Se desconoce la biodisponibilidad y toxicidad de productos ◆ La hiper-acumulación de metales tóxicos puede resultar tóxica para las plantas ◆ Los contaminantes acumulados en hojas pueden liberarse al ambiente ◆ Pueden requerirse varios ciclos de cultivo para obtener niveles adecuados de contaminantes ◆ Tiempos largos de remediación (1 - 20 años) ◆ Puede depender de la estación del año ◆ Los contaminantes deben estar biodisponibles

2.2 Humedales Construidos

Los humedales construidos son sistemas pasivos de depuración constituidos por lagunas o canales poco profundos (de menos de 1 m) plantados con plantas propias de zonas húmedas (macrófitos acuáticos) y en los que los procesos de descontaminación son ejecutados simultáneamente por componentes físicos, químicos y biológicos (García & Corzo, 2008; Pérez, et al., 2009; Zhi & Ji, 2012).

Actualmente los humedales son utilizados para eliminar contaminantes de gran variedad de aguas contaminadas incluyendo aguas residuales, agua de lluvia, aguas de minas, lixiviados de vertederos, etc. (Lizama, et al., 2011; Zhi & Ji, 2012). Estos se han clasificado en dos tipologías atendiendo sus características hidrológicas: subterránea o superficial (García & Corzo, 2008; Hoffmann, et al., 2011; Zhi & Ji, 2012).

2.2.1 Humedales de flujo superficial

En los humedales de flujo superficial (en inglés Surface Flow Constructed Wetlands o Free Water Surface Constructed Wetlands) (Garcia & Corzo, 2008). Estos sistemas consisten típicamente de estanques o canales, con alguna clase de barrera subterránea para prevenir la filtración, suelo u otro medio conveniente a fin de soportar la vegetación emergente, y agua en una profundidad relativamente baja (0.1 a 0.6 m) que atraviesa la unidad (Llagas Chafloque & Guadalupe Gomez, 2006), por lo que el agua está en contacto con la atmosfera (Ordoñez Alonso, 1999). La profundidad baja del agua, la velocidad baja del flujo, y la presencia de tallos de planta y basura regulan el flujo del agua. Se aplica agua residual pretratada a estos sistemas, y el tratamiento ocurre cuando el flujo de agua atraviesa lentamente el tallo y la raíz de la vegetación emergente (Figura 3) (Llagas Chafloque & Guadalupe Gomez, 2006).

Estos sistemas son diseñados para funcionar como sistemas de humedales naturales, excepto que la hidrología y comunidad de plantas se han escogido de forma que se optimice la eliminación de contaminantes (Ordoñez Alonso, 1999; Naz, et al., 2009). Suelen ser sistemas de gran tamaño con extensiones de varias hectáreas. Además, en este tipo de proyectos, los objetivos de restauración y creación de nuevos ecosistemas en general tienen una gran importancia (Garcia & Corzo, 2008).

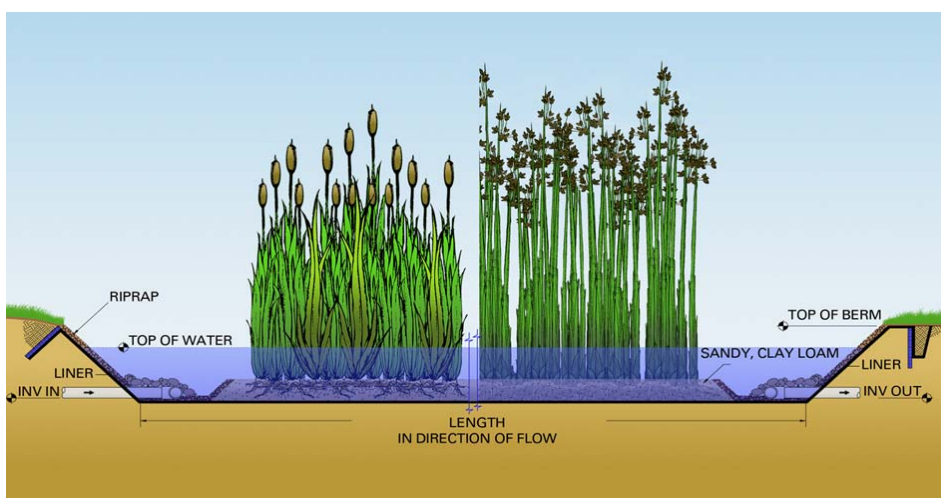


Figura 6. Humedal de Flujo Superficial.

2.2.2 Humedales de flujo subsuperficial

En los humedales de flujo subsuperficial (en inglés Subsurface Flow Constructed Wetlands) (Figura 4) la circulación del agua es subterránea a través de un medio granular (con una profundidad de la lámina de agua de alrededor de 0.6 m) y en contacto con los rizomas y raíces de los macrófitos (Garcia & Corzo, 2008; Naz, et al., 2009; Zhang, et al., 2009). Así pues los humedales de flujo subsuperficial forman parte de los sistemas de depuración basados en la acción del terreno, mientras que los de flujo superficial pertenecen al grupo de los basados en la acción de mecanismos que suceden en el agua (como los lagunajes) (Garcia & Corzo, 2008). El agua fluye horizontalmente a través de la zona de raíces de las plantas del humedal y el tratamiento se produce por filtración, sorción y procesos de precipitación en el suelo así como por degradación microbiológica (Hoffmann, et al., 2011).

Se caracterizan por el crecimiento de plantas emergentes usando el suelo, grava o piedras como sustrato de crecimiento en el lecho del canal. Dentro del lecho, los

microorganismos facultativos crecen adheridos al medio y las raíces de las plantas, estando en contacto directo de este modo con el agua residual que fluye a través del lecho (Llagas Chafloque & Guadalupe Gomez, 2006).

Los humedales de flujo subsuperficial se clasifican según el sentido de circulación del agua en horizontales o verticales. Los humedales con flujo horizontal funcionan permanentemente inundados, aunque hay algunas experiencias recientes satisfactorias con sistemas intermitentes. Los humedales con flujo vertical se diseñan con funcionamiento intermitente, es decir, tienen fases de llenado, reacción y vertido. La intermitencia y la inundabilidad permanente confieren propiedades muy diferentes a los sistemas verticales y horizontales respectivamente (Garcia & Corzo, 2008).

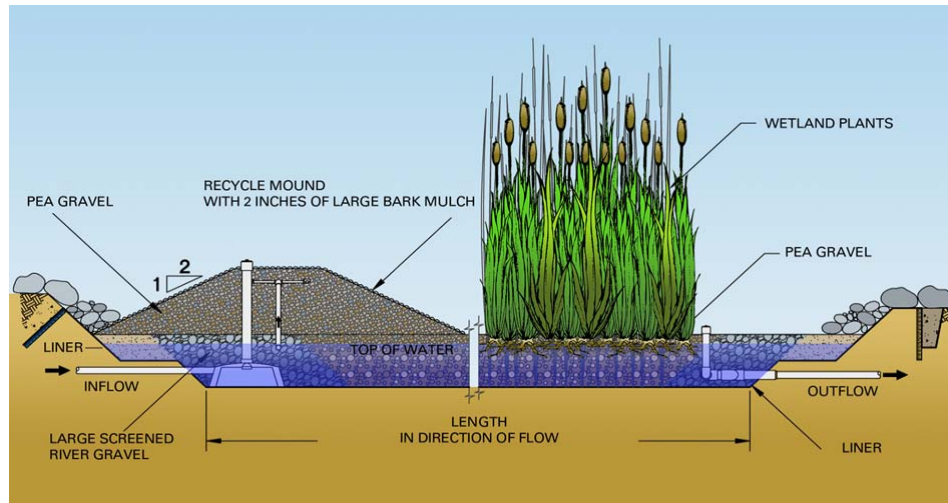


Figura 7. Humedales de Flujo Subsuperficial.

Los humedales artificiales con flujo subsuperficial (HF-CWS) han sido utilizados con eficacia para el tratamiento de aguas residuales urbanas, procesamiento de alimentos, producción papel, la industria textil, agricultura y lixiviados de vertederos, entre otros (Kadlec & Knight, 1996; Hoffmann, et al., 2011). Las principales diferencias de los sistemas de flujo subsuperficial respecto a los superficiales son: mayor capacidad de tratamiento (admiten mayor carga orgánica), bajo riesgo de contacto del agua con las personas y de aparición de insectos, y menor utilidad para proyectos de restauración ambiental debido a la falta de lámina de agua accesible (Garcia & Corzo, 2008).

2.2.3 Funciones de los humedales artificiales

Los humedales construidos pueden remover contaminantes por diferentes procesos: físicos, químicos y biológicos. Siendo considerados como bioreactores complejos, debido a las interacciones entre las comunidades de microbios, las plantas, el suelo y los sedimentos (Hoffmann, et al., 2011; Lizama, et al., 2011).

A. Proceso de remoción físico

Los humedales son capaces de proporcionar una alta eficiencia física en la remoción de contaminantes asociado con material particulado. La sedimentación de los sólidos suspendidos se promueve por la baja velocidad de flujo y por el hecho de que el flujo es con frecuencia laminar en los humedales. Las esteras de plantas en los humedales pueden servir como trampas de sedimentos, pero su rol primario es la remoción de sólidos suspendidos para limitar la resuspensión de material particulado (Llagas Chafloque & Guadalupe Gomez, 2006). La eficiencia de remoción de sólidos suspendidos

es proporcional a la velocidad de particulado fijo y la longitud del humedal. La sedimentación es usualmente considerada como un proceso irreversible, resultando en acumulación de sólidos y contaminantes asociados sobre la superficie del suelo del humedal (Llagas Chafloque & Guadalupe Gomez, 2006).

B. Proceso de remoción biológico

La remoción biológica de contaminantes en los humedales es la captación de estos por las plantas. Los contaminantes que son también formas de nutrientes esenciales para las plantas, tales como nitrato, amonio y fosfato, son tomados fácilmente por las plantas del humedal. Sin embargo, muchas especies de plantas del humedal son capaces de captar, e incluso acumular significativamente metales tóxicos, como As, cadmio y plomo entre muchos otros (Pimpan & Jindal, 2009; Stottmeister, et al., 2006). La velocidad de remoción del contaminante por las plantas varía extensamente, dependiendo de la velocidad de crecimiento de la planta y de la concentración del contaminante en tejido de planta. Las plantas leñosas, es decir, árboles y arbustos, proporcionan un almacenamiento a largo plazo de contaminantes, comparado con las plantas herbáceas. Sin embargo, la velocidad de captación del contaminante por unidad de área de tierra es, a menudo, mucho más alta para las plantas herbáceas, o las macrofitas (Llagas Chafloque & Guadalupe Gomez, 2006). Las bacterias y otros microorganismos en el suelo también proveen, captan y almacenan nutrientes, y algunos otros contaminantes (Zhang, et al., 2009).

Las plantas de estos humedales juegan un importante papel en esta actividad de depuración (Zhang, et al., 2009; Hoffmann, et al., 2011). La elección del tipo de planta depende de su adaptabilidad al clima de la región, de su capacidad de transporte de oxígeno de la superficie a la rizósfera, de su tolerancia a altas concentraciones de contaminantes así como de su capacidad para asimilarlo, de su alta presencia en la zona donde se va a instalar el sistema, de la facilidad para recolectarlas y posterior transporte y su fácil autogeneración (Arroyo, 2004; Hoffmann, et al., 2011). El papel de los microorganismos y plantas pueden afectar a la transformación de metales dentro de los humedales, debido a que es poco probable que el proceso de eliminación del metal sea completamente abiótico (Lizama, et al., 2011). El papel de la vegetación en la eliminación de metales puede ser directa (por absorción de las plantas) o indirecta (por la mediación de otros procesos de remoción) (Lizama, et al., 2011).

Tabla 3. Funciones de las plantas en sistemas de tratamiento acuáticos (Llagas Chafloque & Guadalupe Gomez, 2006)

Raíces y/o tallos en la columna de agua	1. Superficie en la cual la bacteria crece
	2. Medio de filtración y adsorción de sólidos
Tallos y hojas sobre la superficie de agua	1. Atenúa la luz del sol y previene el crecimiento de algas
	2. Reduce los efectos del viento en el agua. Es decir transferencia de gases entre el agua y la atmosfera
	3. Importante en la transferencia de gases para y desde las partes sumergidas de la planta.

C. Proceso de remoción química

El proceso químico más importante de la remoción de suelos del humedal es la absorción, que da lugar a la retención a corto plazo o a la inmovilización a largo plazo de varias clases de contaminantes (Llagas Chafloque & Guadalupe Gomez, 2006). La absorción es un término definido para la transferencia de los iones (moléculas con cargas positivas o negativas) a partir de la fase de la solución (agua) a la fase sólida (suelo). La absorción describe realmente un grupo de procesos, que incluye reacciones de adsorción y de precipitación. La adsorción se refiere a la unión de iones a las partículas del suelo, por intercambio catiónico o absorción química (Llagas Chafloque & Guadalupe Gomez, 2006).

La absorción química representa una forma más fuerte y más permanente de vinculación que el intercambio catiónico. Un número de metales y de compuestos orgánicos se puede inmovilizar en el suelo vía la absorción química de las arcillas, y los óxidos de Fe y Al, y materia orgánica. El fosfato puede también precipitarse con los óxidos de Fe y Al para formar un nuevo mineral compuesto (fosfatos de Fe y Al), que son potencialmente muy estables en el suelo, produciendo el almacenamiento de fósforo a largo plazo. Otra reacción importante de precipitación que ocurre en los suelos del humedal es la formación de sulfuros de metales (Llagas Chafloque & Guadalupe Gomez, 2006).

2.2.4 Ventajas y desventajas de los humedales

Al igual que otros sistemas naturales de depuración, los humedales construidos presentan algunas ventajas frente a los sistemas convencionales mecanizados (Garcia & Corzo, 2008):

- Simplicidad en la operación. Requieren un tiempo bajo de operarios y pocos equipos electromecánicos (Ye, et al., 2003; Garcia & Corzo, 2008; Lizama, et al., 2012; Zhi & Ji, 2012).
- Consumo energético mínimo o nulo. En general limitado al pretratamiento o a elevaciones (Garcia & Corzo, 2008; Llagas Chafloque & Guadalupe Gomez, 2006; Lizama, et al., 2011; Ye, et al., 2003; Ali, et al., 2013; Zhi & Ji, 2012)
- Baja producción de residuos durante la operación del sistema. Los residuos y fangos se suelen limitar a los generados por el pretratamiento y el tratamiento primario (Garcia & Corzo, 2008).
- Bajo coste de explotación y mantenimiento en la operación del sistema (Garcia & Corzo, 2008; Arroyo, 2004; Rahman, et al., 2011; Stottmeister, et al., 2006; Ye, et al., 2003; Bauer, et al., 2008; Ali, et al., 2013; Zhi & Ji, 2012).
- Fiabilidad en la operación del sistema de tratamiento. Son sistemas con tiempos de permanencia hidráulicos muy altos con lo que variaciones puntuales de caudal o carga contaminante afectan poco al nivel de depuración (Garcia & Corzo, 2008).
- Bajo impacto ambiental sonoro y buena integración en el medio ambiente natural (Bauer, et al., 2008; Garcia & Corzo, 2008).
- Creación y restauración de zonas húmedas aptas para potenciar la vida silvestre, la educación ambiental y las zonas de turismo (Arroyo, 2004; Llagas Chafloque & Guadalupe Gomez, 2006; Garcia & Corzo, 2008; Zhi & Ji, 2012).

Los principales inconvenientes frente a los sistemas convencionales son (García & Corzo, 2008):

- Requieren una superficie netamente superior (entre 20 y 80 veces superior) (Lizama, et al., 2012).
- Coste de construcción similar, o incluso mayor si se debe adquirir el terreno donde se realiza la obra (García & Corzo, 2008).
- Larga puesta en marcha. Desde algunos meses o un año en sistemas con flujo subsuperficial hasta varios años en sistemas con flujo superficial (García & Corzo, 2008; Ali, et al., 2013).
- Difíciles de diseñar bien dado el alto número de procesos y mecanismos implicados en la eliminación de los contaminantes. No hay un acuerdo claro en cuanto a los valores de parámetros necesarios para el diseño (García & Corzo, 2008).
- Pocos o ningún factor de control durante la operación. En muchos casos sólo se puede controlar la profundidad del agua. Los errores de diseño o constructivos son muy difíciles de corregir de forma sencilla. Si el efluente no tiene la suficiente calidad es complicado mejorarlo sin la necesidad de hacer una buena inversión (García & Corzo, 2008).
- Los de flujo subsuperficial son muy susceptibles a la colmatación del medio granular si el agua tiene un contenido elevado en determinados contaminantes, como por ejemplo grasas y aceites (Lizama, et al., 2012).
- La eficiencia puede variar estacionalmente en respuesta a cambios en las condiciones ambientales, incluyendo precipitaciones y sequía. Mientras que el rendimiento medio durante todo el año puede ser aceptable, tiene que ser monitoreado en todo momento la calidad de la descarga sobre todo cuando se debe de cumplir con normas estrictas (Environmental Protection Agency, 1995).
- Los humedales construidos no son fáciles de diseñar y construir, ya que si se cometen errores difícilmente se podrán corregir durante su explotación normal. La contribución de las plantas al tratamiento del agua es variable dependiendo sobre todo de la carga contaminante tratada. El nivel de tratamiento conseguido con humedales no parece ser dependiente de la temperatura (García & Corzo, 2008).

2.2.5 Aplicaciones

Los humedales construidos se han utilizado para tratar una gama amplia de aguas residuales (García & Corzo, 2008):

Aguas domésticas y urbanas. Es la aplicación más conocida y puede ir destinada a obtener efluentes secundarios (eliminación de materia en suspensión y DBO) o efluentes terciarios (en general eliminación de nutrientes) (Arroyo, 2004; Mkandawire, et al., 2009; Vymazal, 2009).

Aguas industriales, incluyendo fabricación de papel, productos químicos y farmacéuticos, cosméticos, alimentación, refinerías y mataderos entre otros. En la mayoría de los casos los humedales se utilizan como una etapa posterior al tratamiento convencional aplicado (Vymazal, 2009).

Lixiviados de vertederos. En todos los casos se trata de etapas posteriores a tratamientos convencionales como pueden ser lagunas aireadas (García & Corzo, 2008).

Aguas de drenaje de extracciones mineras. En este caso se suelen utilizar humedales de flujo superficial ya que se trata de aguas que pueden tener un alto contenido de materia en suspensión o puede haber muchos precipitados (Arroyo, 2004; Stottmeister, et al., 2006; Mkandawire, et al., 2009).

Tratamiento de fangos de depuradora. Los fangos se depositan superficialmente en humedales de flujo subsuperficial donde se deshidratan y se mineralizan. En realidad se trata de eras de secado con plantas, que promueven la pérdida de agua y la aireación del fango (Vymazal, 2009; Garcia & Corzo, 2008).

2.3 Diseño de un Humedal

Los humedales pueden ser diseñados en una variedad de sistema tipos y configuraciones para satisfacer las necesidades específicas de las aguas residuales. Cada sitio es único y el diseño de un sistema de humedal artificial será específico del sitio. La fase de planificación consiste en caracterizar la cantidad y calidad de las aguas residuales a tratar, determinar las normas de descarga, la selección del sitio, el tipo de sistema y configuración, y se precisarán los criterios de diseño. El tipo de contención de agua, el control y el transporte de agua a través del sistema, y la vegetación. Establecer y priorizar los objetivos del sistema de humedales es fundamental. Un humedal artificial debe estar diseñado para aprovechar las características naturales del sitio y reducir al mínimo su perturbación. La forma de los humedales es dictada por la topografía existente, la geología y disponibilidad de tierras (Environmental Protection Agency, 1995).

Los principales aspectos a considerar en el diseño son: comportamiento hidráulico, remoción de contaminantes, selección y manejo de vegetación, detalles constructivos y costos (Pérez, et al., 2009).

2.3.1 Profundidad

La profundidad del agua es una importante medida física, para el diseño, análisis, operación y mantenimiento de los humedales construidos. Para humedales de flujo libre la profundidad recomendada va desde 0.6 a 0.9m (Environmental Protection Agency, 1995).

Para humedales flujo subsuperficial el criterio es la profundidad máxima de enraizamiento, que está entre los 0.2 y los 0.8 m (Ruiz Rios, 2010). Ruiz Ríos (2010) y Caselles Osorio (2007) en sus trabajos utilizaron una profundidad de agua de 0.35m. Pimpan (2009) mantuvo un nivel de agua de 0.15 m por encima de la superficie de sustrato.

2.3.2 Porosidad

La proporción del sistema que realmente está ocupada por el agua varía según el tipo de humedal. La porosidad fluctúa entre 0.3 y 0.4 para gravas finas. La porosidad está directamente relacionada con la conductividad hidráulica, que está entre 250 y 3,500m/día para gravas finas. La porosidad suele disminuir con la acumulación de la materia orgánica en los poros de la grava, pero además el crecimiento de las partes subterráneas de los macrófitos disminuye la fracción de espacio libre entre los 30-40 cm más superficiales (donde se concentra el crecimiento de raíces y rizomas). Todo ello favorece la colmatación y la pérdida de conductividad hidráulica (Ruiz Rios, 2010).

En el sustrato ocurren múltiples procesos como la retención y sedimentación de la materia en suspensión, la degradación de la materia orgánica, la transformación y asimilación de los nutrientes, y la inactivación de los microorganismos patógenos (Garcia

& Corzo, 2008). Las partes de la planta que se encuentran debajo acumulan más elementos traza que las partes aéreas, pero la sección principal de acumulación de elementos traza en un humedal construido es el sustrato de las camas de filtración (Vymazal, et al., 2009).

En un humedal de flujo libre la vegetación, sólidos sedimentados, basura y los restos de vegetación muerta, ocupan una porción en la columna de agua, y reducen el espacio disponible de agua. La porosidad de estos humedales, es la fracción total disponible del volumen por donde el agua puede fluir. La porosidad en estos casos es difícil de medir en campo. Algunos autores sugirieron que los valores de porosidad para humedales de flujo libre van desde 0.65 hasta 0.75 para humedales con vegetación abundante, de densidad mayor a menor respectivamente, considerando valores menores para aéreas de mayor densidad de vegetación. El uso de un valor de porosidad provee un factor de diseño seguro, para un diseño más conservador (Environmental Protection Agency, 1995).

La porosidad (η) se puede determinar llenado un contenedor y tomando en cuenta el volumen ocupado por el medio y las plantas, la medida del volumen gastado de agua y el volumen total del contenedor, con la siguiente fórmula (Kadlec & Knight, 1996):

$$\eta = \frac{V}{V_T} \quad (1)$$

Donde:

η = porosidad a dimensional

V= volumen de agua (m^3)

V_T = Volumen total del contenedor (m^3)

2.3.3 Medio granular

El medio granular propiamente del humedal está delimitado por las zonas de entrada y salida. Éste debe estar limpio (exento de finos) y ser homogéneo, duro, durable y capaz de mantener su forma a largo plazo. Además, debe permitir un buen desarrollo de las plantas y de la biopelícula. Los materiales con diámetros medios de alrededor de 5-6 mm ofrecen muy buenos resultados (García & Corzo, 2008). En los sistemas horizontales, clásicamente el medio granular se ha proyectado con un espesor de 0.6 m, de manera que si el agua queda 5 cm por debajo del nivel del medio, resulta que la profundidad del agua es de 0,55 m. No obstante, investigaciones recientes indican que humedales con profundidades medias de agua de 0,3 m y espesores de medio granular de 0,35 m ofrecen muy buenos resultados (García & Corzo, 2008).

2.3.4 Volumen

El volumen (V) de un humedal construido es la cantidad potencial de agua (sin considerar la vegetación y materia muerta), que puede ser almacenado en área del humedal. Este se obtiene (Environmental Protection Agency, 1995):

$$V = A_S h \quad (2)$$

Donde:

A_S = Superficie del humedal (m^2)

h= Profundidad media del humedal (m)

2.3.5 Carga Hidráulica

La carga hidráulica (q) es la tasa volumétrica del flujo por el ara superficial del humedal y representa la distribución de la profundidad del agua en humedal por intervalo

de tiempo específico. La carga hidráulica se obtiene (Environmental Protection Agency, 1995):

$$q = \frac{Q_0}{A_s} \quad (3)$$

2.3.6 Tiempo de retención

Es el tiempo que tardaría una partícula cualquiera del fluido en entrar y salir de la unidad, en el caso de que todas las partículas del fluido evolucionaran en la misma forma. Cabe indicar que el caso correspondería al flujo estable ideal. En la práctica, es difícil que esto ocurra, ya que las condiciones hidráulicas del fluido (zonas muertas, corrientes de inercia, cortocircuitos hidráulicos, etcétera) hacen imposibles las condiciones de flujo estable (Pérez, 1992).

Por lo que este tiempo de retención teórico no tiene por qué coincidir con el real. En los humedales suelen aparecer flujos preferenciales que suelen ser más abundantes en los humedales de flujo subsuperficial que en los humedales flujo libre. Por otro lado la presencia de raíces retarda el movimiento del agua en esa zona, lo que favorece un flujo más profundo del agua e irregularidades de flujo dentro del humedal. El tiempo de medio de retención hidráulico es (Ruiz Rios, 2010):

$$\tau_n = \frac{V\eta}{Q} = \frac{\eta A_s h}{Q} \quad (4)$$

Donde:

V= Volumen del humedal (m³)

Q= Caudal medio (m³/d)

η = Porosidad, en tanto por uno

A_s= Superficie del humedal (m²)

h= Profundidad media del humedal (m)

Para conseguir un aumento de la capacidad de eliminación de contaminantes la circulación del agua a través del humedal debe ser lenta, lo que implica un mayor tiempo de residencia en su interior (Ordoñez Alonso, 1999).

2.3.7 Gradiente hidráulico

El agua se mueve a través del humedal por la diferencia de cotas entre la entrada y la salida, movimiento que se verá impedido por la pérdida de carga debida a la resistencia de los tallos, las raíces o la grava. Este gradiente tiene que ser suficiente como para impedir que el agua se acumule a la entrada del proceso. El gradiente puede regularse mediante la pendiente y el ancho del humedal (Ruiz Rios, 2010).

La pendiente del lecho del humedal es un factor importante a tener en cuenta ya que favorece el flujo hidráulico. En humedales de flujo subsuperficial se consideran pendientes entre 0.1% a 1%. Sin embargo deben de trabajar con pendientes más altas ya que presentan mayores resistencias hidráulicas. El uso de la pendiente en las ecuaciones de diseño de tipo hidráulico debe ser cuidadoso ya que pequeñas variaciones dan lugar a resultados muy diferentes de caudal aceptable (Ruiz Rios, 2010).

2.3.8 Geometría del humedal

En los humedales de flujo subsuperficial la gran pérdida de carga hidráulica que se produce al principio de los mismos así como la menor conductividad hidráulica del medio, obliga a relaciones longitud/anchura diferentes y en un intervalo entre 0.4/1 a 3/1. No

obstante, relaciones menores de 1/1 no son recomendables para evitar grandes ineficiencias hidráulicas debidas a flujos preferenciales (Ruiz Rios, 2010).

Un aspecto importante es la comprobación de que para una relación largo/ancho dada, no existirán sobrecargas hidráulicas en la entrada del sistema, si la superficie perpendicular al flujo es demasiado estrecha (Ruiz Rios, 2010). La forma del sistema debe asegurar que el agua circule a baja velocidad y hacer efectivo el tiempo de residencia y maximizar la superficie de contacto de la lámina de agua y el aire para favorecer la entrada de oxígeno (Pérez, et al., 2009).

2.3.9 Dimensionamiento hidráulico

El dimensionamiento hidráulico sirve para determinar las dimensiones del sistema (anchura y longitud) una vez conocida su superficie. El dimensionamiento hidráulico se realiza aplicando la Ley de Darcy, que describe el régimen del flujo en un medio poroso, mediante la siguiente ecuación (Garcia & Corzo, 2008):

$$Q = k_s A_s S \quad (10)$$

Siendo:

Q= caudal (m³/d).

ks= conductividad hidráulica del medio en una unidad de sección (m³/m²*d).

As= sección del humedal perpendicular a la dirección del flujo (m²).

S = gradiente hidráulico o pendiente (dh/dL) (m/m).

La conductividad hidráulica varía en función de la cantidad y del tamaño de los huecos del medio granular utilizado. En la Tabla 4 se muestran órdenes de magnitud estimados de la conductividad hidráulica (ks) para algunos materiales granulares limpios que podrían utilizarse como sustrato en estos sistemas. La conductividad hidráulica con el paso del tiempo se va reduciendo por retención de sólidos y crecimiento del biofilme, especialmente en la zona de entrada. Es por ello que se recomienda adoptar un factor de seguridad para ks de 7 como mínimo (Garcia & Corzo, 2008).

Tabla 4. Órdenes de magnitud de la conductividad hidráulica (ks) en función del tipo de material granular utilizado como sustrato en un humedal construido de flujo subsuperficial.

TIPO DE SUSTRATO	TAMAÑO EFECTIVO D10 (mm)	POROSIDAD (%)	CONDUCTIVIDAD HIDRAULICA Ks m3/m2*dia
Arenas graduadas	2	28-32	100-1000
Arenas Gravasas	8	30-35	500-5000
Gravas finas	16	35-38	1000-10000
Gravas medianas	32	36-40	10000-50000
Rocas pequeñas	128	38-45	50000-250000

Las dimensiones del humedal se determinan entonces:

$$A_s = \frac{Q_{\text{mediod}}}{S k_s} \quad (11)$$

Siendo,

Q_{mediod} = caudal medio diario (m³/d)

Calculada el área de la sección transversal, y una vez fijada la profundidad (h), se determina el ancho del humedal (Garcia & Corzo, 2008):

$$W = \frac{A_s}{h} \quad (12)$$

Siendo,

W= ancho (m)

h= profundidad (m)

2.3.10 Sistema de distribución y captura

El objetivo de los sistemas de distribución y captura es fundamentalmente garantizar una buena distribución y captura del agua, respectivamente. Si el caudal no se reparte equitativamente en todo el ancho del sistema se generarán zonas muertas, circuitos preferentes y, lo que es más grave, mayor riesgo de colmatación en la zona donde se vierta mayoritariamente el agua (García & Corzo, 2008).

El caudal de agua procedente del tratamiento previo deberá dividirse equitativamente en correspondencia con el número de celdas que tenga el sistema (García & Corzo, 2008). Las tuberías de un sistema de humedales lógicamente deben tener un diámetro que permita transportar el caudal necesario en cada caso. Como norma general las tuberías deben funcionar como máximo con una altura de lámina de agua igual a un 70-75% del diámetro de la tubería, para intentar lograr que el flujo sea en lámina libre. Los diámetros utilizados por tanto varían en función del caudal, siendo recomendable que la velocidad de circulación no sea mucho menor de 1 m/s. Aunque depende del tamaño de cada instalación, en general se intentará utilizar diámetros de como mínimo 100 mm (para evitar obstrucciones). Sólo en instalaciones muy pequeñas (saneamiento autónomo) puede ser aconsejable usar diámetros menores (García & Corzo, 2008).

El agua llega a cada una de las celdas en que está constituido el sistema de humedales a través de lo que se conoce como zona de entrada. Después de circular por el humedal, el agua se evacúa por lo que se denomina zona de salida (García & Corzo, 2008). La franja de material granular de gran tamaño (compuesta de rocas de más de 100 mm de diámetro) de la zona de entrada está nivelada con el resto del medio granular y se caracteriza por tener una elevada conductividad hidráulica. Esta franja debe construirse a lo largo de los primeros metros del humedal y no se siembra con plantas; de hecho debe mantenerse libre de vegetación para evitar posibles colmataciones (Ruiz Rios, 2010).

El final de la conducción de drenaje consiste normalmente en tubos flexibles cuya altura se puede regular por medio de cadenas o hilos que van cogidos a la pared de la arqueta. Alternativamente puede ser un tubo rígido conformado por anillos que se pueden enroscar y desenroscar según el nivel de agua deseado (Ruiz Rios, 2010).

2.3.11 Vegetación

Existen varios tipos de plantas acuáticas dependiendo de si se encuentran enraizadas en el fondo o no y si sus órganos reproductores se encuentran bajo el nivel de las aguas o sobre él. Se establece la siguiente clasificación (Ordoñez Alonso, 1999):

- **Plantas anfibia (hidrófitos emergentes o helófitos):** plantas acuáticas adaptadas a vivir parcialmente en el aire y parcialmente en el agua. Constituyen las plantas dominantes en las riberas siendo las más frecuentes los “carrizos” (*Phragmites australis*), las “espadañas” (*Typha latifolia* y *Typha domingensis*), y diversas ciperáceas (*Scirpus lacustris*, *Scirpus pungens*, etc). Sus raíces y rizomas, que están más o menos sumergidos presentan generalmente las mismas adaptaciones que los correspondientes a las plantas francamente acuáticas (Ordoñez Alonso, 1999).

- **Plantas acuáticas enraizadas con hojas flotantes:** Es el caso de *Nymphae* y de los “nenúfares” (*Nuphar luteum*), cuyas hojas, fijadas sobre un rizoma, son largamente pecioladas y presentan un limbo ancho flotando sobre la superficie del agua (Ordoñez Alonso, 1999).
- **Plantas acuáticas enraizadas y sumergidas:** La totalidad de su aparato vegetativo, hojas incluidas, se encuentra bajo el agua. A este grupo de *macrófitos* sumergidos se les concedió mucha importancia porque sirven como indicadores de la calidad del agua, ya que los factores que influyen en su distribución son tanto físicos (profundidad) como químicos (Ordoñez Alonso, 1999).
- **Plantas acuáticas libres sumergidas:** Son formas en “roseta” con tallos delicados pero bien desarrollados que carecen de raíces y flotan entre dos aguas (Ordoñez Alonso, 1999).
- **Plantas acuáticas libres flotando en superficie:** Son Vegetales no enraizados en el fondo y que flotan sobre la superficie del agua, como por ejemplo las “lentejas de agua”, género *Lemma* (Ordoñez Alonso, 1999).

Las especies utilizadas en humedales construidos son macrófitos emergentes típicos de las zonas húmedas como el carrizo (*Phragmites*), la espadaña (*Typha*) o los juncos (*Scirpus*). Sus tejidos internos disponen de espacios vacíos que permiten el flujo de gases desde las partes aéreas hasta las subterráneas (García & Corzo, 2008). Algunos macrófitos tienen fenotipos de acumulación para uno o varios metales (Bauer, et al., 2008).

Las raíces y rizomas proporcionan una superficie adecuada para el crecimiento de la biopelícula, la cual crece adherida a las partes subterráneas de las plantas y sobre el medio granular. Alrededor de las raíces se crean microambientes aeróbicos donde tienen lugar procesos microbianos que usan el oxígeno, como la degradación aeróbica de la materia orgánica y la nitrificación (Bauer, et al., 2008; García & Corzo, 2008).

La densidad de la vegetación de un humedal influye mucho en su hidrología, en primer lugar, al obstruir las líneas de flujo a través de la red con los tallos, hojas, raíces y rizomas y, por otra, el bloqueo de la exposición al viento y el sol (Environmental Protection Agency, 1995). Esta será función del clima, hidrología y disponibilidad de nutrientes en las aguas a tratar, por lo que en un humedal construido estos factores influyen en la selección de las especies de plantas (Ordoñez Alonso, 1999).

No es necesario utilizar especies diferentes en una misma instalación ya que la eficiencia del sistema no se ve muy afectada. La plantación puede realizarse de plántulas que han sido previamente cultivadas en vivero o bien de rizomas que se obtienen de otros sistemas de humedales construidos o de humedales naturales (Ruiz Rios, 2010).

Tabla 5. Plantas Acuáticas que acumula y/o retienen metales.

PLANTA	METALES QUE RETIENE Y/O ACUMULA	REFERENCIAS
<i>A. marina</i>	Fe, Zn y As	(Doyle & Otte, 1997)
<i>A. portulacoides</i> L. (<i>Halimione portulacoides</i> L.)	Zn y As	(Doyle & Otte, 1997)
<i>Alternanthera philoxeroides</i>	As, Fe, Mn	(Li, et al., 2011)
<i>Ammannia baccifera</i>	As, Fe, Mn	(Li, et al., 2011)
<i>Cuphea balsamona</i>	As, Fe, Mn	(Li, et al., 2011)

<i>Cyperus alternifolius</i>	As, Fe, Mn	(Li, et al., 2011)
<i>Cyperus corymbosus</i> Rottb.	Cd	(Pimpan & Jindal, 2009)
<i>Cyperus, C. esculenta</i>	As	(Nakwanit, et al., 2011)
<i>Echinochloa colonum</i>	As, Fe, Mn	(Li, et al., 2011)
<i>Echinodorus amazonicus</i>	As, Fe, Mn	(Li, et al., 2011)
<i>Echinodorus osiris</i>	As, Fe, Mn	(Li, et al., 2011)
<i>Echinodorus tenellus</i>	As, Fe, Mn	(Li, et al., 2011)
<i>Eichhornia crassipes</i>	As	(Low & Lee, 1990)
<i>Eleocharis caribaea</i>	As, Fe, Mn	(Li, et al., 2011)
<i>Eleocharis macrostachya</i>	As	(Olmos-Márquez, et al., 2012)
<i>Eleocharis plantagineiformis</i>	As, Fe, Mn	(Li, et al., 2011)
<i>Equisetum</i>	Metales	(Ordoñez Alonso, 1999)
<i>Fimbristylis nutans</i>	As, Fe, Mn	(Li, et al., 2011)
<i>Hydrocotyle vulgaris</i>	As, Fe, Mn	(Li, et al., 2011)
<i>Juncus effusus</i>	As	(Rahman, et al., 2011; Stottmeister, et al., 2006)
<i>Lemma minor</i>	As	(Duman, et al., 2010)
<i>Myriophyllum spicatum</i>	As, Fe, Mn	(Li, et al., 2011)
<i>Philydrum lanuginosum</i>	As, Fe, Mn	(Li, et al., 2011)
<i>Polygonum lapathifolium</i>	As, Fe, Mn	(Li, et al., 2011)
<i>Polypogon monspeliensis</i>	As, B, SeCN ⁻	(Ye, et al., 2003)
<i>Pteris vittata</i>	As	(Zhao, et al., 2002; Ma, et al., 2001)
<i>Rotala rotundifolia</i>	As, Fe, Mn	(Li, et al., 2011)
<i>S. fallax</i>	Fe y otros Metales	(Ordoñez Alonso, 1999)
<i>S. herryensen</i>	Fe y otros metales	(Ordoñez Alonso, 1999)
<i>S. townsendii</i>	Fe, Zn y As	(Doyle & Otte, 1997)
<i>Schoenoplectus americanus</i>	As	(Olmos-Márquez, et al., 2012)
<i>Spartina townsendii</i> H.(<i>S. anglica</i> Hubbard)	Zn y As	(Doyle & Otte, 1997)
<i>Thalia dealbata</i>	As, B, SeCN ⁻	(Ye, et al., 2003)
<i>Typha angustifolia</i>	As, Zn	(Arroyo, 2004)
<i>Typha latifolia</i>	As, B, SeCN ⁻	(Ye, et al., 2003)
<i>Vallisneria natans</i>	As, Fe, Mn	(Li, et al., 2011)
<i>Veronica serpyllifolia</i>	As, Fe, Mn	(Li, et al., 2011)

2.4 Procesos que Intervienen en la Retención de Arsénico en Humedales Construidos

En sistemas acuáticos naturales la precipitación de As es controlada comúnmente por superficies reactivas con las que el As se puede asociar, como suelos, arcillas, coloides, minerales, materia orgánica, óxidos de metal y oxihidróxidos. Los humedales construidos pueden proveer de la mayoría de estas superficies para remover As, por lo que se sustenta la teoría de que tienen el potencial para remover As, ya que las condiciones del ambiente son conducentes (Lizama, et al., 2011).

Los mecanismos de remoción en los humedales pueden incluir incorporación/acumulación del As por encima y por debajo del suelo y planta, adsorción en componentes del suelo, filtración/sedimentación de partículas suspendidas y acciones microbianas causando precipitación, coprecipitación y volatización en el caso de algunos metaloides (Stottmeister, et al., 2006; Mkandawire, et al., 2009).

2.4.1 Mecanismos fisicoquímicos: retención en el medio poroso

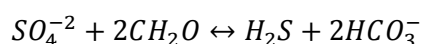
A. Precipitación

En los humedales construidos, el As se mantiene principalmente en los sedimentos o el medio poroso (Singhakant, et al., 2009; Mkandawire, et al., 2009; Rahman, et al., 2011; Lizama, et al., 2011).

La precipitación se refiere a especies disueltas (como H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-}) que reaccionan con otras especies disueltas (como Fe^{3+} y Ca) para formar productos de reacción sólidos insolubles (Lizama, et al., 2011). Este proceso está controlado por la fisicoquímica de la solución, fundamentalmente pH, temperatura, potencial redox (Eh) y concentración de especies acuosas (Lillo, 2008; Lizama, et al., 2011).

En *ambientes oxidantes* con altos niveles de As^{5+} , la precipitación del As^{5+} con Ca, Mg, Al y Fe^{3+} puede ocurrir (Stottmeister, et al., 2006; Lizama, et al., 2011). La oxidación de Fe^{2+} se produce en ausencia de bacterias a $\text{pH} \geq 6$. La oxidación del Fe seguido por precipitación oxihidróxidos es considerado por algunos investigadores ser el más importante mecanismo de extracción de Fe en los humedales. Los oxihidróxidos de Fe pueden sorber/coprecipitar As, las bacterias fierro-oxidantes pueden causar la eliminación tanto de Fe y As (Marchand, et al., 2010; Lizama, et al., 2011). Lo anterior comprobado por Mkandawire et al., (2009) a condiciones oxidantes ($400 > Eh > 300$) y condiciones neutras ($7.0 > \text{pH} < 7.6$) (Mkandawire, et al., 2009).

Bajo ambientes reductores ($Eh < 50\text{mV}$) y en presencia de S y Fe, As^{3+} puede formar compuestos insolubles de sulfuro (Marchand, et al., 2010), como oropimente (As_2S_3), realgar (AsS), y AsFeS arsenopirita (Lizama, et al., 2011; Rahman, et al., 2011). Las bacterias reductoras de sulfatos (SRB) pueden mediar en la precipitación de minerales arsenosulfuros. Estas bacterias se presentan principalmente en ambientes casi neutros anóxicos (Singhakant, et al., 2009), prefiriendo condiciones de $5 < \text{pH} < 8$. Las bacterias reductoras de sulfatos pueden transformar el sulfato en sulfuro de acuerdo con la siguiente reacción (Lizama, et al., 2011):



Donde CH_2O representa una simple molécula orgánica. La disposición de sulfuro reacciona con As^{3+} , formando minerales de As-S insolubles. La reducción del sulfato

requiere un entorno de condiciones reductoras y un donador de electrones (Lizama, et al., 2011).

Otros microorganismos, como bacterias oxidantes de As^{3+} , bacterias reductoras de As^{5+} y bacterias hierro-oxidantes, también pueden mediar la remoción de As (directa o indirectamente) (Lizama, et al., 2011).

B. Coprecipitación

La coprecipitación se refiere al As que se adsorbe sobre o dentro del desarrollo o recién precipitados de otras especies químicas (Lizama, et al., 2012). Algunos metales, por ejemplo Fe, Al y Mn, pueden formar compuestos insolubles a través de la hidrólisis y/o oxidación. Esto conduce a la formación de una gama de óxidos, oxihidróxidos e hidróxidos (Marchand, et al., 2010).

La coprecipitación se produce en el mismo tiempo o poco después de que los sólidos agregados en la solución precipiten, como el As co-precipita con oxihidróxidos de Fe y Mn (Mkandawire, et al., 2009; Marchand, et al., 2010; Lizama, et al., 2011). La coprecipitación no implica ningún mecanismo en particular, y en la práctica, la adsorción y la coprecipitación tienen lugar al mismo tiempo. El proceso inverso a la coprecipitación es la co-disolución, que en el caso de As dará lugar a su movilización al agua. Así, la movilización de As estará condicionada por la propia estabilidad del mineral con el que ha co-precipitado (Lillo, 2008).

C. Sorción

La sorción es la transferencia de iones de una fase soluble a una fase sólida (Marchand, et al., 2010). Se refiere a un proceso de tratamiento cuando ambos adsorción y absorción están implicados de forma simultánea, o cuando la adsorción y la absorción no se pueden distinguir (Marchand, et al., 2010; Lizama, et al., 2011).

En un humedal construido, las superficies principales que se han descubierto que absorben el As son:

1. El medio (o sustrato),
2. Las partículas minerales o coloides en particular Oxihidróxidos, y
3. La materia orgánica (Lizama, et al., 2011).

La adsorción del As^{5+} en la mayoría de los metales hidróxidos y minerales de arcilla, especialmente en oxihidróxidos de Fe y Mn, con condiciones ácidas o con pH próximos a los valores neutros (Stottmeister, et al., 2006; Bauer, et al., 2008; Lillo, 2008; Mkandawire, et al., 2009; Lizama, et al., 2011).

El As^{3+} puede ser adsorbido en su mayoría en por hidróxidos de Fe (Bauer, et al., 2008). Se atribuye esta propiedad de absorción como una fuente importante de eliminación de metales en los humedales construidos si Fe y/o óxidos de Mn están presentes (Lizama, et al., 2011).

La adsorción de As^{5+} puede ser mayor que la de As^{3+} a pH bajos y a bajas concentraciones de As en solución (Lillo, 2008). La materia orgánica es capaz de adsorber As^{3+} y As^{5+} , lo que inhibe la movilidad del As, al servir como un agente de unión y/o mediante la formación de complejos insolubles (Mkandawire, et al., 2009; Lizama, et al., 2011). Esto fue comprobado por Mkandawire et al., (2009) quien comprobó que a condiciones oxidantes ($400 > \text{Eh} > 300$) y condiciones neutras ($7.0 > \text{pH} < 7.6$) el As se asoció con la fracción orgánica del sedimento, debido a los procesos de biosorción y absorción por algas y biopelículas (Mkandawire, et al., 2009).

La materia orgánica también puede competir con el As por los sitios de absorción de óxidos metálicos. Durante la mineralización de materia orgánica, el As^{5+} puede servir como un electrón aceptante, siendo reducido a As^{3+} (Bauer, et al., 2008). Por lo tanto, la materia orgánica puede remover el As del agua, pero también promover la liberación del As a partir de las fases sólidas y por lo tanto, aumentar la concentración de As en la fase acuosa (Lizama, et al., 2011).

2.4.2 Mecanismos biológicos: remoción por las plantas

La captación directa y la acumulación de As en las plantas parecen jugar un papel muy secundario en cuanto a remoción. Singhakant y otros (2009) informó que sólo 0.5-1% del total de As de entrada se acumula en los tejidos vegetales (Singhakant, et al., 2009). Diversos estudios han demostrado que las raíces acumulan más As que las partes aéreas (Vymazal, et al., 2009; Marchand, et al., 2010; Nakwanit, et al., 2011; Rahman, et al., 2011; Olmos-Márquez, et al., 2012).

La especiación de As juega un papel relevante en el mecanismo de absorción y traslocación: existe suficiente evidencia para afirmar que el As^{5+} es tomado por los transportadores de fosfato en las raíces (Nuñez-Montoya, et al., 2007; Lizama, et al., 2011; Lievremont, et al., 2009), la gran mayoría es reducido a As^{3+} , el cual puede ser complejo por las fitoquelatinas (Lievremont, et al., 2009). Así pues, estas plantas utilizan la reducción de As^{5+} a As^{3+} como el primer paso para la detoxificación y por lo tanto contienen principalmente As^{3+} en las raíces (Ruiz Chancho, 2007).

A pesar de su papel secundario en la remoción de As, las plantas de los humedales pueden jugar un papel indirecto, pero importante (Stottmeister, et al., 2006; Marchand, et al., 2010; Lizama, et al., 2011), porque las plantas: (1) estimulan el crecimiento de bacterias metal-oxidantes por la transferencia de oxígeno a la rizósfera (Marchand, et al., 2010; Lizama, et al., 2011), (2) proporcionan la materia orgánica como fuente de carbono para bacterias reductoras de sulfatos y bacterias metal-oxidantes, como compuestos orgánicos ayudan a liberar de las raíces de las plantas sulfuros para precipitar o co-precipitar con As (Singhakant, et al., 2009; Ye, et al., 2003), (3) proporcionan una superficie de microorganismos en el humedal; (4) utilizan sus raíces como superficies de la placa de Fe, que es sobre todo de hidróxidos de Fe precipitados, para retener As (Rahman, et al., 2011; Marchand, et al., 2010) y (5) oxigenan el sustrato por sus raíces, para proporcionar una extensa región donde condiciones aeróbicas y anaeróbicas son adyacentes, lo que facilita, en conjunto condiciones aeróbicas-anaeróbicas (Marchand, et al., 2010; Lizama, et al., 2011).

Aunque la grava y las plantas tienen cada una por separado la capacidad de capturar el As, fue encontrado que la combinación de ambos, es más eficiente, así que los sistemas de humedales con la combinación de grava/suelo como matriz y plantas, tienen un mejor rendimiento, que los sistemas con solo suelos o solo plantas (Stottmeister, et al., 2006; Rahman, et al., 2011; Lizama, et al., 2012; Zurita, et al., 2012).

Se puede asumir que, debido a la actividad de las raíces y los compuestos orgánicos (productos de rizodeposición como la suma de los exudados de las raíces y las raíces muertas) se liberan en la rizósfera. Estos compuestos orgánicos se pueden utilizar como una fuente de carbono para los microorganismos en el suelo, dando como resultado una disminución del potencial redox. Tanto los valores bajos de redox y los productos de rizodeposición estimulan la redisolución del Fe^{3+} , que tiene una baja capacidad de unión con el As. No obstante, debido a la capacidad de algunos helófitos para transferir oxígeno en la rizósfera las condiciones aeróbicas en la rizósfera y, sobre todo en el rizoplano

pueden causar la precipitación del Fe y co-precipitación de otros elementos traza como el As, especialmente en las raíces que forman las placas de Fe (Stottmeister, et al., 2006).

El papel de los microorganismos y plantas pueden afectar a la transformación de metales dentro de los humedales, debido a que es poco probable que el proceso de eliminación del metal sea completamente abiótico (Lizama, et al., 2012). El papel de la vegetación en la eliminación de metales puede ser directa (por absorción de las plantas) o indirecta (por la mediación de otros procesos de remoción) (Lizama, et al., 2012).

2.4.3 Efecto de factores ambientales en parámetros fisicoquímicos en la retención de Arsénico en humedal construido

Una variedad de factores ambientales intervienen en la retención y liberación de As en humedales construidos, y los cambios en un factor a menudo afectan a otro (como pH, alcalinidad, potencial redox, temperatura y oxígeno disuelto) (Handley, et al., 2013). Sin embargo, muchos de estos factores pueden ser controlados durante el diseño/operación de los humedales construidos, como variar el tipo de sustrato, proporcionar una fuente de carbono adicional, o ajustar el pH del agua del afluente o del sustrato (Lizama, et al., 2011).

A. Potencial oxido-reducción (*Eh*)

El potencial redox (*Eh*) indica la intensidad de oxidación o reducción en un sistema químico o biológico, influenciado por la concentración iónica de elementos, valores de pH y concentración de O₂ (Stottmeister, et al., 2006). Las reacciones de oxidación-reducción gobiernan los procesos microbianos y químicos que ocurren en los suelos saturados y sedimentos de los humedales (Lillo, 2008; Dusek, et al., 2008; Faulwetter, et al., 2009). Los humedales son sistemas muy dinámicos (como consecuencia de las transformaciones bioquímicas) por lo que el valor de *Eh* es altamente variable (Dusek, et al., 2008).

Rizósfera. Las condiciones redox en la rizósfera pueden cambiar rápidamente en un plazo muy corto debido a la capacidad de las plantas de los humedales para ventilar el suelo por su aerénquima (Dusek, et al., 2008). Los diferentes procesos del complejo sistema redox dentro de la rizósfera son difíciles de evaluar debido a que dependen de las condiciones específicas del funcionamiento de los humedales, que se caracterizan por tasas de flujo lentas, cortos circuitos, macro-gradientes de concentración, y variación de las condiciones ambientales (diarias, estacionales y anuales) (Wießner, et al., 2005). Los micro-gradientes redox dentro de los humedales construidos, son originados por la presencia de consorcios microbianos capaces de llevar a cabo diferentes reacciones de oxidación y reducción. Las reacciones de oxidación y reducción son catalizadas por las bacterias que se reproducen en las zonas aeróbicas y anaeróbicas, estas juegan un papel importante en la precipitación de metales y metaloides (como el As) en forma de hidróxidos y sulfuros respectivamente (Mkandawire, et al., 2009; Faulwetter, et al., 2009; Rahman, et al., 2011; Wu, et al., 2013).

Las plantas liberan carbono orgánico de la rizósfera a través del detritus de las mismas, que sirven a su vez de sustrato para los microorganismos (Marchand, et al., 2010; Guo, et al., 1997). Este sustrato orgánico de fácil descomposición acelera los procesos microbianos y la utilización de O₂ y otros aceptores de electrones, por lo que disminuye el *Eh* (Dusek, et al., 2008).

Suelo. El potencial redox en los suelos inundados de los humedales se ve afectado por la profundidad del agua, la actividad de los microorganismos, la presencia de plantas,

y la concentración de los receptores de electrones (NO_3^- , MnO_2 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, SO_4^{2-} , y el CO_2) (Dusek, et al., 2008; Truu, et al., 2009; Cohen, 2006; Frohne, et al., 2011). La liberación del carbono orgánico en la rizósfera por las plantas, conduce a la reducción de sulfato cuando el carbono orgánico se degrada y los sedimentos se vuelven más reducidos (Frohne, et al., 2011). Las bacterias reductoras de sulfatos (SRB) son organismos que utilizan el sulfato como una terminal aceptora de electrones en condiciones anaeróbicas de sustratos orgánicos, reduciendo sulfato a sulfuro (Faulwetter, et al., 2009; Wu, et al., 2013). Una SRB reduce As^{5+} y sulfato resultando la precipitación de As_2S_3 (Wu, et al., 2013; Guo, et al., 1997; Rahman, et al., 2011; Cohen, 2006). Los valores de Eh varían en el medio, debido a que la materia orgánica no se distribuye uniformemente en el suelo (Dusek, et al., 2008).

B. Oxígeno disuelto (OD)

Según la ley de Henry la cantidad de OD en el agua es dependiente de la temperatura y salinidad del agua. Sin embargo, otros factores, como la presencia de algas, pueden cambiar valores teóricos considerando que se pueden tener condiciones de sobresaturación (Bain & Stevenson, 1999).

La forma de operación del sistema afecta la disponibilidad de oxígeno: la operación por lotes favorece más a procesos aeróbicos, mientras que la operación en flujo continuo favorece más el desarrollo de procesos anaeróbicos (Lizama, et al., 2011). La vegetación también juega un papel importante debido a la transferencia de oxígeno en la rizósfera y posteriormente al sustrato (Truu, et al., 2009; Lizama, et al., 2011; Rahman, et al., 2011; Lottermoser & Ashley, 2011; Wu, et al., 2013).

En muchas de las plantas de los humedales, la aerénquima está bien desarrollada, y proporciona una vía de baja resistencia interna para el movimiento del O_2 (y otros gases) entre el brote y las extremidades de raíz (Li, et al., 2011; Rahman, et al., 2011). La porosidad (volumen de gas/volumen de tejido) en los tejidos de las plantas pueden diferir considerablemente entre las especies. El flujo de O_2 de la aerénquima a la raíz de la rizósfera (liberación de oxígeno radial llamado ROL) está determinada por muchos factores tales como la resistencia física a la difusión de O_2 (Lai, et al., 2012). Cuando la raíz de una planta de un humedal libera O_2 , se airea la rizósfera, dando lugar a cambios significativos en la composición química del suelo de la rizósfera, tales como la disponibilidad de nutrientes, concentración de sustancias potencialmente tóxicas y reductoras, y el tipo y abundancia de las poblaciones microbianas (Li, et al., 2011).

C. Temperatura

La temperatura juega un papel regulador en la activación y desactivación de los diferentes procesos de mediación microbiana en humedales construidos (Truu, et al., 2009). El grado de variación de la temperatura dependerá, por supuesto de la temporada, con mayor capacidad de control de la temperatura durante la estación cálida (Lizama, et al., 2011). Aunque algunas SRB pueden desarrollarse a temperaturas muy bajas, la actividad de la mayoría de las cepas, disminuye su actividad a menor temperatura (Faulwetter, et al., 2009). En el verano las plantas tienen el potencial de estimular la actividad de las SRB mediante la generación de carbono orgánico en forma de exudados y detritus (Wu, et al., 2012).

D. pH

El pH es uno de los factores más importantes que controla la adsorción de As^{3+} y As^{5+} , debido a su influencia en la especiación del As y la composición de los grupos funcionales en la superficie (Frohne, et al., 2011). La adsorción del As en oxihidróxidos

metálicos depende del pH (Smedley & Kinniburgh, 2002). Los iones metálicos en la superficie oxidada completan su capa de valencia con grupos OH^- en presencia de agua. En función del pH, los grupos OH^- pueden liberar o atrapar H^+ , propiciando una superficie cargada. Las propiedades de adsorción de metales de Fe y otros oxihidróxidos son controlados a través del intercambio iónico con grupos funcionales en la superficie como: OH_2^+ , OH y O^- . Este tipo de adsorción requiere que el As este en forma aniónica (H_2AsO_4^-) para proporcionar un protón y formar complejos con el grupo OH^- (H_2O) (Lizama, et al., 2011).

E. Alcalinidad

Una alta alcalinidad proporciona un buffer para evitar resolubilización del As no disuelto, ya que un cambio brusco en el pH puede liberar As absorbidos o particulado por solubilización. La alcalinidad del agua es un factor importante en la retención del As, ya que las especies carbonatadas de As tienden a precipitar (Lizama, et al., 2011). La actividad microbiana de las SBR, y/o la presencia de piedra caliza en el medio, pueden mantener condiciones alcalinas en el medio, lo cual incrementa la probabilidad de formación de precipitados de As con los metales presentes, incrementando con ello la retención de As por precipitación (Cohen, 2006; Lizama, et al., 2011). Los cambios en la alcalinidad pueden indicar cambios en la especiación de As y en la actividad de las bacterias reductoras de sulfatos, ya que las bacterias reductoras de sulfatos proporcionan la alcalinidad en el agua y afectan el pH (Lizama, et al., 2011).

2.5 Modelación

Un modelo puede considerarse como un conjunto de conceptos en la forma de una o más ecuaciones matemáticas que aproximan el comportamiento de un sistema o fenómeno natural. Los modelos de simulación direccionan la formulación matemática de un modelo que simula una situación específica, con el desarrollo de relaciones matemáticas (Pimpan & Jindal, 2009; Konikow, 2004).

La modelización y posterior simulación de sistemas se ha convertido en los últimos años en una herramienta muy potente que nos permite conocer mejor el funcionamiento de los sistemas modelados y saber qué está sucediendo en su interior, a la vez que nos permite predecir futuros sucesos (Langergraber, et al., 2009). Los modelos también se están utilizando como herramientas de diseño óptimo (Llorens, et al., 2011).

El uso de modelos se debe a la complejidad de los sistemas existentes. No es posible entender la función/reacción de los distintos elementos de un sistema sin el uso de un modelo que simplifique lo que sucede en este sistema (Konikow, 2004).

Existe una gran variedad de modelos. En la Tabla 6 se encuentran los principales.

Tabla 6. Clasificación de modelos (pares de tipos de modelos) (Jorgensen & Bendoricchio, 2001).

Tipo de modelo	Características
Modelos de investigación	Usados como herramienta de investigación
Modelos de gestión	Usados como herramienta de gestión
Modelos determinísticos	Los valores predichos son calculados exactamente
Modelos estocásticos	Los valores predichos dependen de la probabilidad
Modelos compartimentales	Las variables que definen el sistema son cuantificadas por medio de ecuaciones diferenciales dependientes del factor tiempo
Modelos matriciales	Usan matrices en la formulación matemática
Modelos reduccionistas	Incluyen la mayor cantidad de detalles posibles
Modelos holísticos	Usan principios generales
Modelos estáticos	Las variables que definen el sistema no son dependientes del tiempo. Llegan a un estado estacionario
Modelos dinámicos	Las variables que definen el sistema se encuentran en función del tiempo (o puede que del espacio). Consideran las variaciones con el tiempo de las variables del sistema. Es difícil llegar a un estado estacionario
Modelos de distribución	Los parámetros se encuentran en función del tiempo y del espacio
"Lumped models"	Los parámetros son en ciertos tiempos y espacios considerados constantes
Modelos lineales	Ecuaciones de primer grado son usadas consecutivamente
Modelos no-lineales	Una o más ecuaciones no son de primer grado
Modelos causales	Las entradas, estados y salidas están interrelacionados mediante relaciones causales
Modelos de caja negra	Las perturbaciones de las entradas al sistema solo afectan a la respuesta de las salidas. No se requiere de causalidad. No tienen en cuenta lo que sucede dentro del sistema
Modelos mecanísticos	Dan una explicación real a las salidas del sistema respecto a sus entradas. Describen los procesos que tienen lugar dentro del sistema
Modelos autónomos	Los derivados no son explícitamente dependientes de la variable independiente (tiempo)
Modelos no autónomos	Los derivados son explícitamente dependientes de la variable independiente (tiempo)

El modelado matemático permite disponer de un conjunto de ecuaciones que representan el mundo real de un modo aproximado (Pimpan & Jindal, 2009). La naturaleza de estos modelos puede ser determinista (cuando se conocen los mecanismos que rigen el proceso causas y efectos) (Konikow, 2004) o estadística (cuando se desconocen los mecanismos pero se dispone de suficientes datos fiables para proponer ecuaciones matemáticas, sin significado físico, que reproduzcan el comportamiento del proceso). Estos últimos también se conocen con el nombre de modelos caja negra, en contrapartida a los modelos híbridos (caja gris), que combinan correlaciones numéricas con cierto conocimiento empírico del comportamiento del proceso (Langergraber, et al., 2009; Llorens, et al., 2011; Konikow, 2004)

Las ventajas de usar modelos en sistemas complejos se pueden resumir en:

- Los modelos son instrumentos útiles para el estudio de sistemas complejos (Llorens, et al., 2013).
- Los modelos pueden ser usados para definir propiedades de los sistemas (Konikow, 2004).
- Los modelos revelan la falta de conocimiento o el poco conocimiento de ciertos aspectos de los sistemas modelados (Langergraber, 2007).
- Los modelos son útiles para testar hipótesis científicas debido a que los modelos pueden simular reacciones o procesos que se dan en el sistema, pudiéndose comparar con observaciones (Konikow, 2004).
- Los modelos pueden ser usados como instrumentos de predicción (muy útiles, por ejemplo, en el diseño y construcción de sistemas) (Llorens, et al., 2013).

2.5.1 Modelos matemáticos aplicados a humedales construidos

Los humedales construidos son más complejos que los tratamientos convencionales principalmente debido al carácter difusivo del flujo a través de ellos y el gran número de procesos involucrados en la reducción de la contaminación (Sabas-Ramírez, 2011). Por estas razones, muchos autores han señalado que la eficiencia de remoción de humedales artificiales no es fácilmente predecible, siendo muy influenciado por la hidráulica o las condiciones ambientales (Marsili-Libelli & Checchi, 2005; Sandoval Cobo & Peña, 2007).

Tradicionalmente estos sistemas se han dimensionado mediante el uso de modelos no mecanísticos como pueden ser reglas prácticas, ecuaciones de regresión y modelos de cinética de primer orden. Considerando que los humedales se comportan como reactores de flujo pistón ideales (Sandoval Cobo & Peña, 2007) y el tiempo de residencia como el parámetro clave que afecta a la eficiencia del proceso (Marsili-Libelli & Checchi, 2005).

Aunque son modelos fáciles de aplicar los resultados normalmente son variables y conllevan un elevado grado de incertidumbre. Los modelos mecanísticos se basan en los distintos procesos que se dan en los humedales, así como en sus interacciones. El desarrollo de este tipo de modelos es muy reciente (Langergraber, et al., 2009). Solo algunos modelos son capaces de simular la transformación biogeoquímica y el proceso de degradación que ocurre en el mesocosmos de los humedales para tratamiento de agua residual doméstica urbana (Llorens, et al., 2013). No obstante, ninguno de ellos permite la simulación/diseño de humedales construidos de flujo subsuperficial para la remoción de As del agua.

2.5.2 Modelos matemáticos aplicados a la eliminación de Arsénico

El autor (Nikolaidis, et al., 2003) propuso un modelo matemático basado en coeficientes de partición y balances de masa para representar la adsorción de As en Fe. Los autores (Tyrovola, et al., 2007) y (Eljamal, et al., 2011) también modelizaron la adsorción de As mediante Fe haciendo uso de un modelo de transporte y especiación unidimensional. El primero de ellos toma en cuenta la presencia de iones en competencia, como podría ser el caso de los fosfatos, que afectan a la adsorción de As. El modelo desarrollado por (Eljamal, et al., 2011) tiene en cuenta la oxidación de As^{3+} y la adsorción tanto del As^{3+} como del As^{5+} con ánimo de comparar la eficiencia del Fe para absorber As dependiendo de la especiación concluyendo que la tasa de adsorción fue mayor para el caso del As^{5+} .

Otros modelos que describen la adsorción del As en el Fe son los presentados por (Rau, et al., 2003), (Vaughan & Reed, 2005), (Vithanage, et al., 2005) y (Ko, et al., 2007), quienes basaron la adsorción de As en el Fe en modelos de complejación superficial, modelo de capa difusa o modelo de triple capa. Hay disponibles otros modelos que representan la eliminación de As por adsorción en otros materiales. Un ejemplo es el presentado por (Singh & Pant, 2006), quienes modelizaron la adsorción de As en Al activado y Al activado impregnado de Fe. Por otro lado, (Han, et al., 2010) presentaron un modelo de adsorción de As en materiales nanoporosos de titanio. Recientemente, (Jessen, et al., 2012) presentaron un modelo basado en modelos de complejación superficial, para representar la adsorción de As en la llanura aluvial del Red River en Vietnam.

En la literatura se encuentran modelos que describen los mecanismos de eliminación de As llevados a cabo por las plantas o en su defecto se encuentran parámetros para describirlos a partir de ecuaciones existentes como la ecuación de Michaelis-Menten

(Abedin, et al., 2002; Wang, et al., 2002; Norwood, et al., 2006; Zhang, et al., 2008; Zhang, et al., 2011). Por ejemplo (Abedin, et al., 2002) presentaron la cinética de absorción de As^{3+} y As^{5+} en ocho variedades distintas de arroz, haciendo distinción de dos estaciones de crecimiento. Para describir la absorción presentaron tanto parámetros de Michaelis-Menten como un modelo de regresión lineal. Por otro lado, (Shelmerdine, et al., 2009) presentaron un modelo de la fitorremediación de suelos contaminados con As mediante la planta *Pteris Vittata*. El modelo fue usado para demostrar el potencial de remediación de la planta bajo diferentes condiciones del suelo.

Existen varias tecnologías de eliminación de As que se basan en otros procesos como podrían ser la coagulación, filtración, osmosis inversa, etc. En la literatura pueden encontrarse modelos que representan dichos procesos (Kim & Benjamin, 2004; Güell, et al., 2010; Zhao, et al., 2010; Pakzadeh & Batista, 2011; Fang & Deng, 2012). Un ejemplo de ello es el modelo presentado por (Balasubramaniana, et al., 2009), el cual reproduce la eliminación de As de una solución acuosa por electrocoagulación haciendo uso de la cinética de las isotermas de adsorción. Los autores además proporcionaron ecuaciones para calcular el porcentaje de eliminación de As en función de los diferentes factores influyentes como son la densidad de corriente aplicada, la concentración influyente, el tiempo de electrólisis y el pH.

2.5.3 Modelos matemáticos aplicados a humedales construidos de flujo subsuperficial para el tratamiento de aguas cargadas con Arsénico

El código CodeBright (Coupled Deformation of Brine Gas and Heat Transport) fue diseñado para el análisis térmico, hidráulico y mecánico en tres dimensiones de un medio salino multifase (Olivella, et al., 1996). El código Retraso (Reactive Transport of Solutes) se diseñó para resolver transporte reactivo en dos dimensiones (Saaltink, et al., 2004).

El código Retraso CodeBright (RCB) combina el código de transporte reactivo Retraso (Saaltink, et al., 2004) con el código multifase de flujo y calor CodeBright (Olivella, et al., 1996). El RCB en el módulo CodeBright calcula las propiedades de flujo (flujo de Darcy de líquido y/o gas, saturación, temperatura, densidad, etc.) y lo transfiere al módulo del Retraso para el cálculo del transporte reactivo. Fue diseñado para modelizar, mediante el uso del método numérico de elementos finitos, problemas complejos acoplando procesos térmicos, hidráulicos y geoquímicos (Llorens, et al., 2011).

El código formula el flujo a través de un acercamiento multifase que incluye la composición de los granos sólidos del medio poroso, agua y gas. Esto también permite la simulación del transporte reactivo de especies inorgánicas disueltas y gaseosas en un problema no isotérmico saturado o no saturado por medio de elementos finitos (Saaltink, et al., 2004).

Este código (RCB) se había utilizado anteriormente en diferentes estudios de tipo hidrogeológico así como para el desarrollo del modelo de tratamiento de aguas residuales urbanas CWM1-RETRASO (Llorens, et al., 2011).

En base al software Retraso-CodeBright (RCB) se desarrolló el RCB-ARSENIC, para la simulación de humedales construidos tratando aguas subterráneas contaminadas con As (Llorens, et al., 2013).

El modelo simula el flujo y el transporte reactivo contemplando los principales procesos de retención de As que ocurren en el interior de los humedales construidos (Llorens, et al., 2013): como son la precipitación de minerales, la adsorción en el medio granular, la absorción por parte de las plantas y la adsorción en las raíces (Rahman, et al.,

2011). Las reacciones que controlan dichos procesos fueron incorporadas en las bases de datos de geoquímica y cinética del RCB (Llorens, et al., 2013).

El modelo fue calibrado de acuerdo a datos experimentales de investigaciones anteriores (Olmos-Márquez, et al., 2012), obtenidos a partir de humedales a escala de prototipo, por lo que las reacciones consideradas se eligieron acorde a las características tanto del agua como del medio granular usado para la obtención de los datos experimentales. El comportamiento hidráulico y de transporte fue calibrado en base a un test de trazador, mientras que las reacciones de los procesos de eliminación de As fueron calibradas en base a un experimento de 33 semanas de duración, en el que se alimentaba los prototipos con agua a la que se le variaba la concentración de As en distintos periodos (Llorens, et al., 2013).

El transporte de solutos en el agua se modela por medio de la advección, dispersión y difusión, junto con reacciones químicas. El flujo de advección y dispersión y los flujos difusivos se calculan por medio de Darcy y las leyes de Fick, respectivamente. Sin embargo, vale la pena señalar que el término de dispersión generalmente domina en la fase líquida, mientras que el término difusivo lo hace en la fase (Llorens, et al., 2011).

Para la solución numérica de las ecuaciones de transporte reactivo, el RCB utiliza el enfoque de sustitución directa que consiste en la sustitución de las reacciones químicas en las ecuaciones de transporte y la solución de ellas a la vez, por lo general por medio de la Newton-Raphson. El código puede utilizar uno, dos o tres dimensiones rejillas de elementos finitos (Llorens, y Otros, 2013).

A. Ecuación de flujo: ley de Darcy + balance de masa del agua

El movimiento de un fluido a través de un medio poroso se describe con la ecuación general de flujo. Dicha ecuación se obtiene de combinar la ley de Darcy con un balance de masa de agua. La ley de Darcy es una ecuación que cuantifica el caudal de agua que pasa a través de un medio poroso de una conductividad hidráulica determinada. A continuación se muestra dicha ecuación y un esquema gráfico (Sánchez, 2008; Konikow, 2004):

$$q = -K \cdot \left(\frac{dh}{dl}\right)$$

Donde:

q (m/s) Es el caudal por unidad de área también conocido como velocidad de Darcy o velocidad media del flujo.

k (m/s) Es la conductividad hidráulica del medio poroso. Es una medida de la facilidad que ofrece el medio al paso del agua.

$\left(\frac{dh}{dl}\right)$ (*adimensional*) Es el gradiente hidráulico. Se trata de la variación de nivel hidráulico existente entre dos puntos separados por un diferencial (incremento) de longitud. El signo negativo es debido a que el flujo siempre se da de un punto de mayor nivel hidráulico a un punto de menor nivel (Sánchez, 2008; Konikow, 2004).

Si en el elemento diferencial se realiza un balance de masa de agua se tiene:

$$\text{Flujo entrante (+ recarga)} - \text{Flujo de salida} = \text{Agua almacenada}$$

A partir de la combinación de la ley de Darcy con la ecuación de continuidad se puede obtener una forma general de la ecuación que describe el flujo transitorio de un fluido

compresible en un medio poroso heterogéneo. La ecuación del flujo subterráneo general se puede expresar mediante una notación tensorial cartesiana según (Konikow, 2004):

$$\frac{\partial}{\partial x_i} \left(k_{ij} \frac{\partial h}{\partial x_j} \right) = S_s \frac{\partial h}{\partial t} + W$$

Donde:

S_s (1/m) Es el almacenamiento específico

W (1/s) Es el flujo volumétrico por unidad de volumen (positivo cuando el flujo va hacia afuera y negativo cuando el flujo va hacia el interior)

x_i (m) Son las coordenadas cartesianas

El convenio de la suma de los análisis cartesianos con tensores se aplica normalmente cuando dominan las condiciones isotérmicas, el medio poroso sólo se deforma verticalmente, el volumen de los granos individuales permanece constante durante la deformación, cuando se puede aplicar la ley de Darcy (y los gradientes de los niveles piezométricos son las únicas fuerzas motrices), y cuando las propiedades del fluido (densidad y viscosidad) son homogéneas y constantes (Konikow, 2004).

Las propiedades del medio poroso pueden variar espacialmente, mientras que las tensiones de los fluidos pueden variar espacial y temporalmente (Konikow, 2004).

B. Conductividad hidráulica, permeabilidad intrínseca y sistemas de medición

La conductividad hidráulica (K) es un parámetro que depende del medio poroso pero también del fluido. Se puede relacionar con la permeabilidad intrínseca (parámetro que depende únicamente del medio poroso) mediante la siguiente fórmula (Sánchez, 2008):

$$K = k \frac{\gamma}{\mu}$$

O bien:

$$K = k \frac{g}{\nu}$$

Con:

$$\mu = \nu \cdot \rho \quad \gamma = \rho \cdot g$$

Donde:

K (m/s) Es la conductividad hidráulica.

k (m^2) Es la permeabilidad intrínseca.

γ (N/m^3) Es el peso específico del fluido.

μ ($Pa \cdot s$) Es la viscosidad dinámica del fluido.

ν (m^2/s) Es la viscosidad cinemática del fluido.

g (m/s^2) Es la aceleración de la gravedad.

ρ (kg/m^3) Es la densidad del fluido.

C. Transporte de especies en un medio poroso: ecuación de advección, dispersión y difusión.

El transporte de especies químicas, solutos o contaminantes en un medio poroso responde a diversos procesos físicos como son la advección, la difusión y la dispersión (Sánchez, 2008).

El proceso de *advección* podría explicarse como el movimiento de las partículas transportadas debido al arrastre por el movimiento del fluido (Sabas-Ramírez, 2011). Para cuantificar la tasa a la que un elemento químico es transportado por unidad de área perpendicular al flujo utilizamos la ecuación de flujo másico (Sánchez, 2008):

$$J = C \cdot v$$

Dónde:

$J \left(\frac{Kg}{m^2 \cdot s} \right)$ Es el flujo másico.

$C \left(\frac{Kg}{m^3} \right)$ Es la concentración de la especie transportada.

$v \left(\frac{m}{s} \right)$ Es la velocidad media del flujo.

El proceso de *difusión* es un movimiento aleatorio de las partículas transportándose de lugares de mayor a menor concentración (Sabas-Ramírez, 2011). Para cuantificar el flujo másico debido a la difusión se usa la primera ley de Fick. Para una dimensión se expresaría como (Sánchez, 2008):

$$J = -D^* \cdot \frac{\partial C}{\partial x}$$

Dónde:

$J \left(\frac{Kg}{m^2 \cdot s} \right)$ Es el flujo másico.

$D^* \left(\frac{m^2}{s} \right)$ Es el coeficiente de difusión molecular.

$C \left(\frac{Kg}{m^3} \right)$ Es la concentración de la especie transportada.

$x (m)$ Es la distancia sobre la cual se consideran los cambios en la concentración.

El signo negativo es debido a que el movimiento de las partículas siempre va de un lugar de mayor concentración a un lugar de menor concentración, por lo que $\frac{\partial C}{\partial x}$ también será negativo. De este modo el flujo másico queda con signo positivo (Sánchez, 2008).

El movimiento del fluido a través del medio poroso (y por lo tanto el de las partículas transportadas por advección) sigue trayectorias irregulares viajando a través de los poros debido a la tortuosidad. Este movimiento provoca una mezcla y por lo tanto el transporte de la especie química de zonas de alta concentración a zonas de baja concentración. Este proceso físico es el denominado como *dispersión* que del mismo modo que el proceso de difusión puede describirse como un proceso Fickiano (Sánchez, 2008):

$$J = -D_m \cdot \frac{\partial C}{\partial x}$$

Dónde:

$J \left(\frac{Kg}{m^2 \cdot s} \right)$ Es el flujo másico.

$D_m \left(\frac{m^2}{s} \right)$ Es el coeficiente de dispersión mecánica.

$C \left(\frac{Kg}{m^3} \right)$ Es la concentración de la especie transportada.

x (m) Es la distancia sobre la cual se consideran los cambios en la concentración.

El coeficiente de dispersión mecánica se puede expresar en una dimensión como (Sánchez, 2008):

$$D_m = \alpha \cdot v$$

Dónde:

α (m) Es la dispersividad del medio poroso y que puede aproximarse como el tamaño medio de los granos del medio poroso.

v ($\frac{m}{s}$) Es la velocidad del fluido.

La dispersividad puede descomponerse en la dispersividad longitudinal α_L que es la que se da en la misma dirección del flujo y la dispersividad transversal α_T que es la que se da en direcciones perpendiculares al flujo (Sabas-Ramírez, 2011). La dispersividad longitudinal suele ser mucho mayor que la dispersividad transversal, normalmente de 5 a 20 veces mayor. La magnitud de la dispersividad longitudinal también depende de la escala (longitud trayecto de las partículas). Aunque existan aproximaciones para el valor de las dispersividades longitudinal y transversal para casos determinados, son parámetros difíciles de medir y normalmente se obtienen por calibración de un test de trazador (Sánchez, 2008; Sabas-Ramírez, 2011).

Una vez descritos los tres mecanismos de transporte, para obtener la ecuación de transporte se procede a realizar un balance de masa para un elemento diferencial unidimensional de dimensión dx . En la Figura 8 se esquematiza dicho balance (Juncosa, 2001).

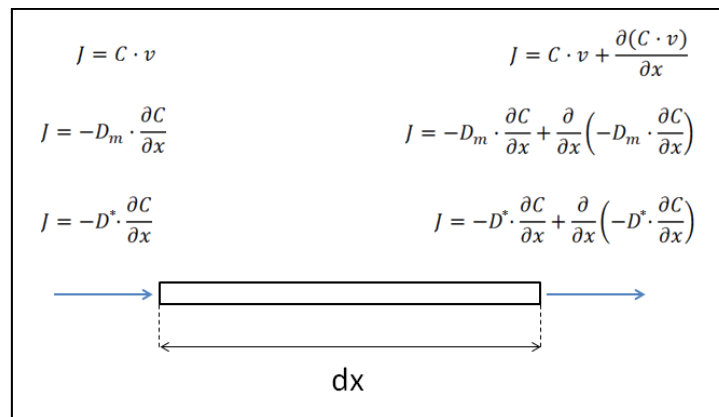


Figura 8. Balance de masa en elemento diferencial.

Del balance se obtiene:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -v \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} \left(D_m \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(D^* \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \right)$$

Agrupando los términos de dispersión y difusión, añadiendo el término reactivo y escribiendo la ecuación en términos generales tenemos la ecuación de transporte (Juncosa, 2001).

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -v \nabla C + \nabla (D \nabla C) + r$$

Donde r es el término reactivo y contempla el cambio en la concentración debido a las reacciones que afectan a la especie transportada y D (m^2/s) es el tensor de dispersión

hidrodinámica y contempla tanto la dispersión como la difusión molecular. En dos dimensiones tendría las siguientes componentes (Juncosa, 2001):

$$D_{xy} = D_{yx} = (\alpha_L - \alpha_T) \frac{v_x v_y}{|v|}$$

Donde α_L es la dispersividad longitudinal (en la dirección del flujo), α_T es la dispersividad transversal (perpendicular a la dirección del flujo), v_x y v_y son las velocidades en dirección “x” e “y” respectivamente y $|v|$ es el módulo de la velocidad (Konikow, 2004).

D. Elementos finitos

La resolución analítica de ecuaciones diferenciales que rigen un determinado dominio, como podría ser el caso de la ecuación de flujo o la ecuación de transporte, es poco viable dada su complejidad. Para resolver este tipo de problemas comúnmente se recurre a la ejecución de algún método numérico mediante el uso de ordenadores. Uno de estos métodos es el método de los elementos finitos (Celigüeta Lizarza, 2000).

El método de los elementos finitos se basa en pasar de una ecuación diferencial (o sistemas de ecuaciones diferenciales) que rigen un medio continuo (infinitos grados de libertad) a un sistema con un número finito de grados de libertad cuyo comportamiento es modelado por un sistema de ecuaciones (lineales o no). Para hacerlo se hace una discretización del dominio en regiones más pequeñas o subdominios llamados *elementos*. Los vértices de dichos elementos son los *nodos*. El conjunto de nodos y la información de su interrelación forman la *mall*a (Lazaro-Naranjo, 1999). En la Figura 9 se muestra una representación gráfica de una mall

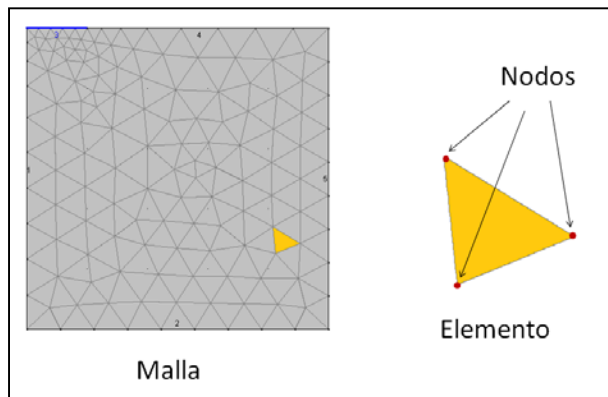


Figura 9. Representación gráfica elemento finito.

La ecuación diferencial (o sistema de ecuaciones diferenciales) que regía el dominio también regirá en todos los elementos. Entonces se realiza una “aproximación discreta” de la función solución considerando la solución en varios puntos del dominio (concretamente en los nodos) y una interpolación entre la solución en dichos puntos. La interpolación se hace mediante las llamadas funciones de forma. Hecha la aproximación se impone la condición de minimizar el error ponderado (Lazaro-Naranjo, 1999).

Para hallar la solución en los nodos son necesarias las condiciones de contorno y las condiciones iniciales. Las condiciones de contorno son condiciones conocidas y que se deben imponer en todos los contornos del dominio. Son las condiciones que harán que el

sistema cambie (Celigüeta Lizarza, 2000). Podrían ser por ejemplo una entrada de caudal, un flujo de masa de una determinada especie (Konikow, 2004).

Las condiciones iniciales son una aproximación inicial del valor de la variable incógnita en todos los nodos del dominio. Sería el estado inicial del sistema antes de verse afectado por las condiciones de contorno. Por ejemplo sería establecer el nivel hidráulico en cada nodo, concentración inicial (Konikow, 2004).

El problema es formulado en forma matricial dada la facilidad de manipulación de matrices por los ordenadores. Conocidas las matrices que rigen el comportamiento de cada elemento, se ensamblan en una única matriz formando el sistema de ecuaciones (lineales o no) a resolver que dará como resultado los valores de las incógnitas en los nodos (Celigüeta Lizarza, 2000).

2.6 Pruebas hidrodinámicas: Trazadores

2.6.1 Condiciones hidráulicas y limitaciones de los humedales construidos

Los Humedales construidos asumen condiciones de flujo laminar, pero el flujo turbulento puede darse con gravas muy gruesas cuando el diseño usa un gradiente hidráulico alto. La ley de Darcy también asume que el flujo en el sistema es constante y uniforme, pero en la realidad puede variar por la precipitación, evaporación y filtración; así como por los cortocircuitos en el flujo que pueden llegar a presentarse por una desigual porosidad o mala construcción (Pérez, et al., 2009).

El análisis del comportamiento hidráulico de un humedal construido ha sido muy difícil en varios estudios debido a los patrones de flujo inestables. Variaciones en los flujos de entrada, precipitaciones y evapotranspiración influyen el movimiento del agua y causan un flujo impredecible del efluente tratado. Esto ha hecho casi imposible evaluar el comportamiento hidráulico como una función importante de los factores de diseño. Por lo que es necesario expender el conocimiento de la hidráulica de los humedales construidos para mejorar la estimación de la cinética de remoción y obtener predicciones satisfactorias de la eficiencia durante el diseño (García & Corzo, 2008).

El estudio de la dinámica de fluidos en recipientes se realiza mediante los modelos de flujo pistón con dispersión y flujo en mezcla perfecta. Para el análisis de la región de flujo pistón se debe de considerar si la dispersión ocurre en la entrada o salida de dicha región. Estos experimentos para estudiar la dinámica de fluidos en función del tiempo, se llevan a cabo teniendo como entrada un trazador. Se toman muestras del flujo de salida para intervalos de tiempo constantes y se determina su concentración por métodos fotocolorimétricos para encontrar los valores de distribución del tiempo de retención. Como trazador puede emplearse cualquier sustancia que se pueda detectar y que no perturbe el tipo de flujo en el reactor, es decir que no sea capaz de alterar la densidad del fluido, que no se absorba en las paredes del humedal, o cambie de fase (Pérez, et al., 2009).

Estudios hidráulicos basados en pruebas con trazadores han mostrado repetidamente que el modelo de flujo pistón ideal no describe exactamente la respuesta del trazador en un humedal construido (García & Corzo, 2008).

2.6.2 Procedimiento

Un ensayo de trazadores consiste en agregar la sustancia trazador en el afluente del tanque o reactor que se quiere analizar, con una concentración conocida y determinando

a la salida la forma como dicha concentración se distribuye a través del tiempo (ver Figura 10) (Pérez, 1992).

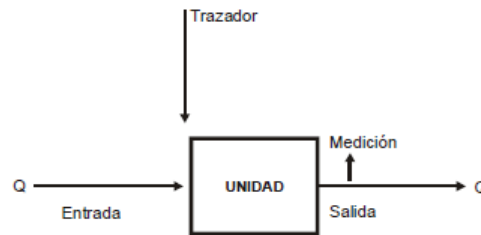


Figura 10. Aplicación de trazadores a un reactor.

La aplicación del trazador puede hacerse en forma continua o instantánea, en la práctica en un intervalo de tiempo (Δt) (Pérez, 1992).

Dosificación instantánea

Se aplica una concentración (C_0) a la entrada de la unidad en evaluación en un tiempo muy corto, inferior a $1/30$ del tiempo teórico de retención (t_0) y en un punto tal que se mezcle instantáneamente con la masa de agua afluyente de la unidad que se piensa analizar. En la dosificación instantánea, la concentración (C_0) que se escoja debe ser tal que se pueda determinar con facilidad en el agua. La cantidad de trazador P (kg) que se necesita añadir al reactor en evaluación está dada por la siguiente ecuación (Pérez, 1992):

Ecuación 1

$$P = \frac{V(C_0)}{I(1000)}$$

Donde:

P = peso del trazador por añadir al reactor, kg

V = volumen útil del reactor, m^3

C_0 = concentración, mg/L o g/m^3

I = grado de pureza del trazador, fracción de la unidad

Dosificación continúa

Se aplica la concentración (C_0) continuamente, por un tiempo no menor de tres veces el periodo de retención teórico (t_0), y luego se interrumpe bruscamente la dosificación. La forma continua tiene la ventaja de permitir establecer comparaciones entre las curvas que se presentan a la entrada del trazador (cuando se inicia la dosificación) y al final (cuando el proceso se paraliza). La cantidad de trazador P (kg/h) que se necesita añadir al reactor en evaluación está dada por la siguiente ecuación (Pérez, 1992):

Ecuación 2

$$P = \frac{3.6 Q(C_0)}{I}$$

Donde:

P = peso del trazador por añadir al reactor, kg/h

Q = caudal de la unidad por evaluar, m^3/s

C_0 = concentración, mg/L o g/m^3

I = grado de pureza del trazador, fracción de la unidad

Las sustancias trazadoras pueden ser (Pérez, 1992):

- a) Colorantes como fluoresceína o rodamina.
- b) Iones como cloruros, especialmente de sodio o potasio, fluoruros o nitratos, especialmente de sodio.
- c) Elementos radiactivos como isótopos.
- d) Ácidos: clorhídrico, benzoico.
- e) Otras sustancias químicas: alizarim, sapirool, naptol.

Es conveniente, escoger como trazador aquella sustancia que no reaccione con los compuestos que existen en el agua. Por tanto, la concentración total que se determine a la salida será sensiblemente igual a la que se aplique a la entrada. Por supuesto, en todos los casos hay que esperar que se pierda algo de trazador (Pérez, 1992).

2.6.3 Parámetros a analizar en las pruebas con trazadores

El grado de mezclado en un humedal construido es usualmente cuantificado utilizando el número a dimensional de dispersión, el cual se aproxima a cero cuando la dispersión es insignificante y cuando tiende a infinito el reactor está totalmente mezclado (Sandoval Cobo & Peña, 2007). El número de dispersión para humedales construidos tiene un amplio rango de variación de 0.07 a 0.35. Un valor menor de 0.025 es indicativo de que se acerca a las condiciones de flujo pistón, los valores por encima de 0.2 indican que tiene un grado de dispersión grande (Garcia & Corzo, 2008).

Como ya se definió anteriormente el tiempo de retención hidráulico nominal (TRH) en un humedal construido es:

Ecuación 3

$$\tau_n = \frac{V_n}{Q}$$

La calidad de la prueba con el trazador para un análisis de flujo depende de la traza de recuperación del trazador (Garcia & Corzo, 2008):

Ecuación 4

$$\text{Taza de recuperación} = \left[\frac{\int_0^{\infty} Q(t)C(t)dt}{M_t} \right] \times 100$$

Donde:

M_t = masa del trazador añadida (g)

$C(t)$ = concentración de salida en función del tiempo (g/m^3)

$Q(t)$ = caudal en función del tiempo (m^3/h)

t = tiempo (h)

Para la respuesta del trazador es posible obtener la distribución del tiempo de retención hidráulico (TRH), la cual corresponde a la función de densidad probabilística para el tiempo de residencia del agua en un sistema, lo que representa el tiempo en que varias fracciones de agua permanecen dentro del humedal construido (Garcia & Corzo, 2008). Por supuesto, cada humedal presenta un TRH particular y su correspondiente análisis hidráulico se hace generalmente por medio de estudios experimentales de caracterización hidrodinámica conocidos como pruebas con trazador. Una forma común de hacer estos ensayos es mediante la adición rápida de un trazador a la entrada del sistema, seguida por la determinación de su concentración y su correspondiente registro en función del tiempo $C(t)$ en una ecuación dada (Sandoval Cobo & Peña, 2007).

Ecuación 5

$$E(t) = \frac{Q(t)C(t)}{\int_0^{\infty} Q(t)C(t)dt}$$

Donde:

E(t) = distribución del tiempo de retención en función del tiempo (h^{-1})

Si el caudal permanece constante entonces será (Arroyave, et al., 2005):

Ecuación 6

$$E(t) = \frac{C(t)}{\int_0^{\infty} C(t)dt} = \frac{C_i}{\sum C_i \Delta t_i}$$

La fracción de la totalidad del trazador que ha salido del reactor, se utiliza para describir la concentración acumulativa de la sustancia trazadora a la salida (midiendo la concentración en el reactor en función de su concentración inicial (C/C_0) (Arroyave, et al., 2005).

Ecuación 7

$$F(t) = \frac{\sum_{i=l}^n C_i}{\sum_{i=l}^f C_i}$$

Es importante resaltar que esto representa una distribución y no un balance de material. Como es lógico el comportamiento de $1-F(t)$ es análogo al de $F(t)$ (Arroyave, et al., 2005).

La media actual del TRH es el tiempo promedio en el que el agua permanece en el humedal construido y es obtenido de la función DTRH (Garcia & Corzo, 2008):

Ecuación 8

$$\tau = \int_0^{\infty} tE(t)dt$$

Donde:

τ = tiempo de retención hidráulico medio (h)

Otro parámetro que también define el comportamiento hidráulico de un humedal construido es el tiempo de retardo (t_d), que es el tiempo transcurrido hasta que el trazador alcanza la salida, el cual es obtenido directamente de la curva de respuesta del trazador. El tiempo de retardo puede ser normalizado (Garcia & Corzo, 2008):

Ecuación 9

$$\varphi_{\theta} = \frac{t_d}{\tau}$$

Donde:

φ_{θ} = tiempo de retardo normalizado a dimensional

t_d = tiempo de retardo (h)

Este permite comparar el tiempo de retardo en las camas con diferente media del TRH. La extensión de la curva de respuesta del trazador en la media del TRH se puede determinar a través de la varianza normalizada (Garcia & Corzo, 2008):

Ecuación 10

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{\int_0^{\infty} (t - \tau)^2 E(t) dt}{\tau}$$

Donde:

σ_{θ}^2 = varianza normalizada a dimensional

Esta varianza normalizada puede ser usada como una medida de dispersión en el proceso de un humedal construido. La varianza normalizada permite estimar el número de dispersión que es utilizado para caracterizar el grado de error para el modelo de flujo pistón ideal. La expresión analítica disponible para determinar el número de dispersión difiere según las condiciones de frontera. En humedales construidos de flujo subsuperficial las condiciones de frontera más adecuadas son las conocidas como cerrado-cerrado y la ecuación para la estimación del número de dispersión (considerando un grado de desviación insignificante del flujo pistón, ($D > 0.01$) por prueba y error es (García & Corzo, 2008):

Ecuación 11

$$\sigma_{\theta}^2 = 2D - 2D^2 \left(1 - e^{(1/D)}\right)$$

Donde:

D = número de dispersión a dimensional

La varianza normalizada y el número de dispersión determinan las condiciones hidráulicas directamente por la forma de la curva de respuesta del trazador, por lo tanto no toman en cuenta cualquier pérdida efectiva de volumen. Por esta razón se desarrolló un parámetro llamado eficiencia hidráulica (λ) que evalúa el volumen efectivo de utilización y la forma de la curva de respuesta del trazador. Este parámetro es calculado por el pico de concentración del trazador (García & Corzo, 2008).

El tiempo de retención hidráulico nominal (García & Corzo, 2008):

Ecuación 12

$$\lambda = \frac{t_p}{\tau_n}$$

Donde:

λ = eficiencia hidráulica a dimensional

t_p = tiempo en el que alcanza el trazador su pico de concentración máximo (h)

Para los cálculos el tiempo de retardo normalizado es considerado el tiempo en el que el trazador es observado por primera vez en la salida. El comportamiento hidráulico puede ser categorizado en los siguientes grupos (Persson, et al., 1999):

1. Buena eficiencia hidráulica cuando $\lambda > 0.75$
2. Eficiencia satisfactoria cuando $0.5 < \lambda \leq 0.75$
3. Eficiencia pobre cuando $\lambda \leq 0.5$

Si el TRH de una unidad de tratamiento no resulta excesivamente fragmentado y el porcentaje de recuperación del trazador es mayor o igual al 90%, es muy probable que los parámetros hidráulicos estimados a partir de ella constituyan una buena representación del comportamiento hidráulico del sistema (Sandoval Cobo & Peña, 2007).

2.6.4 Análisis cualitativo de la tendencia de la curva de concentración de trazador.

Ha sido práctica común establecer la eficiencia hidráulica de un reactor analizando la tendencia de la curva de concentración del trazador y relacionar sus diferentes parámetros con condiciones de flujo (CEPIS/OPS, 1992).

Al aplicar trazadores a un reactor y analizar las muestras de agua tomadas a la salida, se obtiene una serie de valores de concentración que aumentan con el tiempo hasta llegar a un máximo y luego disminuyen progresivamente, lo que origina una curva tal como se indica en la Figura 11 (CEPIS/OPS, 1992).

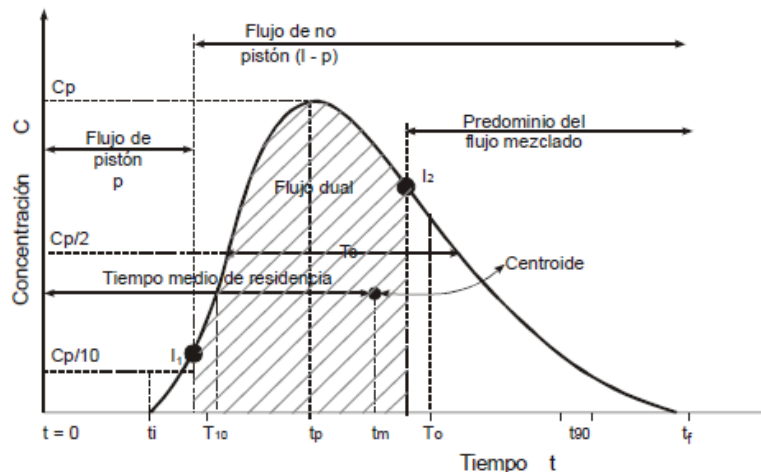


Figura 11. Análisis de los datos de la curva de concentración con respecto al tiempo (CEPIS/OPS, 1992).

Los principales parámetros que se tienen en cuenta para el análisis de la tendencia de la curva son (Arroyave, et al., 2005; Pérez, 1992):

- t_i = tiempo inicial desde que se aplica el trazador hasta que aparece en el efluente.
- t_{10} = tiempo correspondiente al paso del 10% de la cantidad total del trazador
- t_p = tiempo modal, correspondiente a la presentación de la máxima concentración.
- t_m = tiempo mediano, correspondiente al paso del 50% de la cantidad del trazador.
- t_o = tiempo medio de retención o tiempo teórico de retención = V/Q .
- t_{90} = tiempo correspondiente al paso del 90% de la cantidad total del trazador.
- t_f = tiempo que transcurre hasta que atraviesa la totalidad del trazador al reactor.
- C_o = concentración inicial.
- C_p = concentración máxima a la salida.

Las relaciones de estos tiempos con el tiempo teórico de residencia sirven para hacer un análisis cualitativo detallado de la tendencia de la curva. Se pueden utilizar los siguientes criterios (Arroyave, et al., 2005; Pérez, 1992):

- A. Mide los cortocircuitos grandes. Es igual a 1 para flujo pistón y a 0 para el flujo mezclado. Si el valor de la relación es (< 0.3), puede significar que existe paso directo del trazador entre la entrada y la salida (cortocircuito hidráulico) (García & Corzo, 2008; Arroyave, et al., 2005).

Ecuación 13

$$\frac{t_i}{t_o}$$

- B. Si la relación es menor que 1, existen cortocircuitos hidráulicos. Si es mayor, hay errores experimentales o existen zonas donde el trazador ha quedado retenido por un cierto tiempo (espacios muertos), para luego salir lentamente, con lo que la rama descendente de la curva presenta una forma alargada, que desplaza el centroide del área y aumenta el valor de t_m , haciendo $t_m > t_o$ (Garcia & Corzo, 2008; Arroyave, et al., 2005).

Ecuación 14

$$\frac{t_m}{t_o}$$

- C. Indica la relación de flujo pistón y flujo mezclado. Cuando es igual a 1, existe únicamente flujo de pistón, y cuando es 0, existe flujo mezclado. Cuando la relación t_p/t_o se aproxima a 1 y $t_i/t_o > 0.5$, se puede concluir que existe predominio de flujo de pistón (Garcia & Corzo, 2008; Arroyave, et al., 2005).

Ecuación 15

$$\frac{t_p}{t_o}$$

- D. Está relacionado en general con la difusión debida a corrientes de inercia (turbulencia). Es igual al cociente $(\Delta t_o/t_o)$ (razón de tiempo de inyección) para el flujo estable ideal y aproximadamente del orden de 0.7 para flujo mezclado (Garcia & Corzo, 2008; Arroyave, et al., 2005).

Ecuación 16

$$\frac{t_{10}}{t_o}$$

- E. Está relacionado con las características de inercia turbulentas y de recirculación grande. Es igual al cociente $\Delta t_o/t_o$ (razón de tiempo de inyección) para el flujo estable ideal y del orden de 2.3 para flujo mezclado ideal (Garcia & Corzo, 2008; Arroyave, et al., 2005).

Ecuación 17

$$\frac{t_{90}}{t_o}$$

- F. Expresa la excentricidad de la curva y, por lo tanto, es función de la recirculación. Es igual a 0 para flujo de pistón y mayor de 2.3 para flujo mezclado idea (Garcia & Corzo, 2008; Arroyave, et al., 2005).

Ecuación 18

$$e = \frac{(t_f - t_p) - (t_p - t_i)}{t_o}$$

3. Objetivos, Justificación, Hipótesis y Contribución Científica

3.1 Objetivo General

Modelación y simulación del comportamiento de un humedal construido en la remoción de Arsénico del agua a partir de datos de operación experimental.

3.2 Objetivos Particulares

1. Obtención y análisis de datos de operación de prototipos de un humedal construido de flujo sumergido para remoción de Arsénico con *Eleocharis macrostachya*, *Schoenoplectus americanus* y un control (sin plantas) (modelo físico).
 - a. Determinación del comportamiento hidráulico del sistema:
 - i. Flujos (Q)
 - ii. Tiempo de retención hidráulico teórico (TRHT)
 - iii. Tiempo de Retención Hidráulico Experimental (TRHE)
 - iv. Porosidad (\emptyset)
 - b. Análisis de la influencia de las condiciones ambientales, el sustrato y las plantas (mesocosmos) en el comportamiento del pH y Potencial redox (*Eh*).
 - c. Determinación de la eficiencia de retención de Arsénico en el sistema.
2. Identificación de los posibles mecanismos que intervienen en un humedal construido para la retención de Arsénico en el sistema.
3. Desarrollo y optimización de la aplicación del software RCB-Arsenic en humedales construidos para la retención de Arsénico con *E. macrostachya* (modelo matemático).
 - a. Definición de la estructura del software en función de los modelos matemáticos que representan las condiciones experimentales.
 - b. Simulación del comportamiento del sistema y validación de resultados.

3.3 Justificación

Diversas poblaciones de Latino América y el mundo, como el caso de Chihuahua en México; están siendo afectadas por la presencia de Arsénico en cuerpos de agua, utilizados para consumo humano. Debido a la alta toxicidad del Arsénico, esto representa un alto riesgo para la salud humana. Por ello la búsqueda de alternativas para su remoción.

3.4 Hipótesis

Los humedales construidos constituyen una alternativa tecnológica innovadora que puede ser modelada para predecir su funcionamiento en el tratamiento de agua contaminada con Arsénico

3.5 Contribución Científica

Contribuir al desarrollo de una tecnología innovadora sustentable para el tratamiento de agua contaminada con Arsénico.

La información aportada, contribuye a comprender los principales mecanismos que propician la retención de Arsénico en el mesocosmos de un humedal construido. Así como la influencia de las condiciones ambientales en el comportamiento del pH y *Eh*; aspectos que tienen un efecto directo sobre la especiación de Arsénico y condiciones que propician la separación del metaloide, del agua a tratar. Confirmar el potencial de las plantas *E. Macrostachya* y *S. Americanus* como especies rizofiltradoras de Arsénico. Contribuir en el análisis y validación de la primera herramienta como el RCB-Arsenic para el diseño y operación de estos sistemas.

4. Metodología

4.1 Operación Experimental de Prototipos de Humedales Construidos (Modelo Físico)

4.1.1 Prototipos

El estudio se realizó de forma simultánea con tres prototipos de humedales construidos de acrílico (largo: 1.5m, ancho: 0.5m, alto: 0.5m, pendiente del 2%), ubicados en el interior de un invernadero (Figura 12, 13).

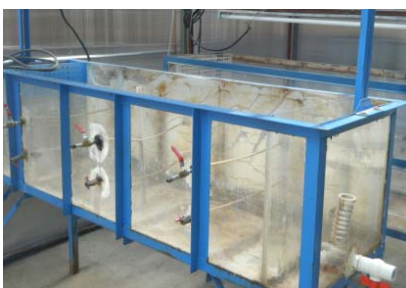


Figura 12. Prototipos de humedales construidos.

4.1.2 Medio granular

Los prototipos fueron llenados uniformemente con 300kg de arena limosa ($\rho=1.4\text{g/cm}^3$, porosidad: 38%, conductividad hidráulica: 18.53cm/h). Se utilizó Grava gruesa de (2.5-4.0cm) en la entrada y salida (ancho: 10cm) para una uniforme distribución del agua. Para tener las condiciones de Flujo sumergido, el nivel del agua se ajustó a 5cm por debajo de la superficie de la cama de arena (Figura 13). Dos prototipos fueron plantados (HA y HB) uno permaneció sin plantas como control (HC). En la Figura 13 se presenta la dirección del flujo de alimentación y salida del agua durante la operación de los humedales a los cuales se les asignaron como nombre de referencia HA, HB, HC.

El medio granular fue de arena limosa con un tamaño de partículas entre 0.05-2.0 mm. Compuesto en su mayoría de cuarzo (SiO_2) y en menor medida feldespatos como ortoclasa (KAlSi_3O_8), albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), además montmorillonita ($\text{MgO}(\text{Al}_2\text{O}_3)(\text{SiO}_2)(\text{H}_2\text{O})$) y stellerita $\text{Ca}_2\text{Al}_4\text{Si}_{14}\text{O}_{36}(14\text{H}_2\text{O})$. La presencia de cantidades traza de los diferentes elementos químicos de mayor a menor contenido soluble fue: $\text{Al} > \text{Fe} > \text{Ca} > \text{K} > \text{Mg} > \text{S} > \text{Na} > \text{P} > \text{Mn} > \text{Si}$ (Tabla 7).

Tabla 7. Concentración de elementos traza contenidos en el medio granular.

Elemento traza	Concentración (mg/kg)
Al	50,720 ± 3,146
Fe	29,639 ± 192
Ca	22,397 ± 1,582
K	3,154 ± 16
Mg	3,690 ± 236
S	956 ± 65
Na	951 ± 35
P	455 ± 39
Mn	381 ± 43
Si	153 ± 14

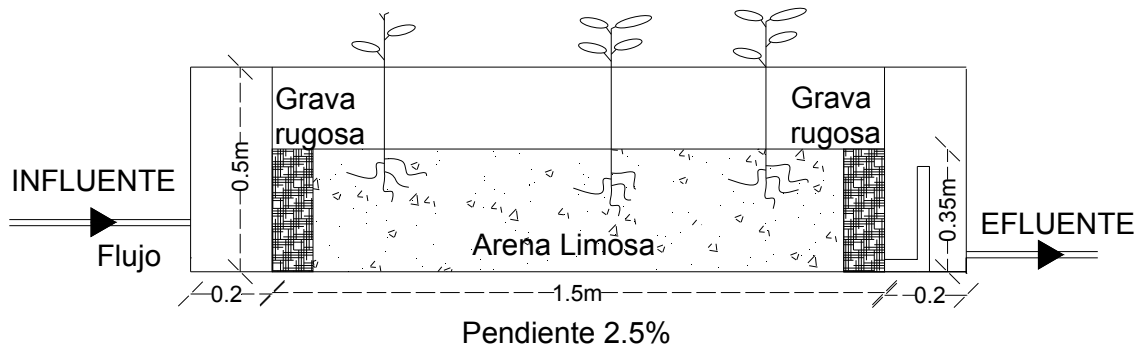


Figura 13. Prototipos de Humedales construidos, Flujo Sumergido.

4.1.3 Plantas

En investigaciones anteriores resultaron exitosas para la remoción de As las plantas *Eleocharis macrostachya* y *Schoenoplectus americanus* (Olmos-Márquez, 2011), por lo que estas plantas fueron recolectadas a 53Km de la ciudad de Chihuahua (28°35'05"N, 105°34'22" O), se limpiaron y trasplantaron en arena permitiéndoles estabilizarse por tres meses en ese medio dentro de un invernadero, agregándoles nutrientes para su recuperación.



Figura 14. Recolección de plantas.



Figura 15. Lavado de plantas *Eleocharis macrostachya* y *Schoenoplectus americanus*.



Figura 16. Trasplante y adaptación.

En HA se plantaron 27 grupos de individuos de la planta *Eleocharis macrostachya* y en HB 27 grupos de individuos de la planta *Schoenoplectus americanus* uniformemente en todo el humedal logrando una densidad de plantas de 44 plantas /m². Las plantas tuvieron un periodo de adaptación de 1 mes.



Figura 17. Plantas HA *Eleocharis macrostachya* y HB *Schoenoplectus americanus*.

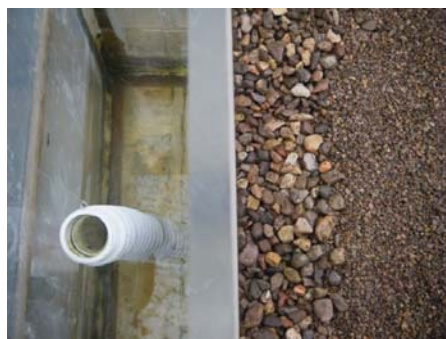


Figura 18. Salida flujo subsuperficial HC

4.1.4 Preparación del agua sintética

El sistema de prototipos de humedales construidos (HA, HB, HC) se operó en paralelo durante 343 días (Figura 19), alimentándolos con agua sintética preparada con agua de pozo (Tabla 8) adicionada de Arsenito de Sodio (NaAsO₂) para tener una concentración de As de $92.90 \pm 14.59 \mu\text{g/L}$, a un tiempo de retención hidráulico teórico de 2 días.

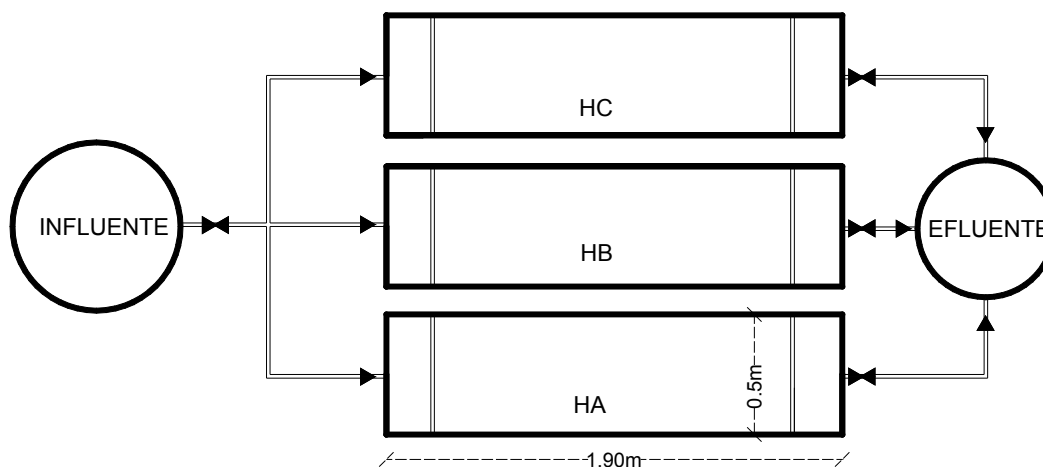


Figura 19. Sistema de tres prototipos de humedales construidos.

Tabla 8. Características del agua de pozo que se utilizó para la preparación del agua sintética.

Parámetro	Método	Unidad	Rango	NOM-127-SSA1-1995
Color	Comparación Visual	Unidad color Verdadero	sin color	20
Olor	Umbral del olor	s/u*	sin olor	Agradable
Sabor	Umbral del sabor	s/u*	sin sabor	Agradable
Turbiedad	Turbidímetro	UTN	0	5
Conductividad	Conductimétrico	$\mu\text{s}/\text{cm}$	459 ± 8	-
pH	Potenciométrico	Unidad de pH	7.75	6.5 a 8.5
Temperatura	Termómetro	$^{\circ}\text{C}$	23.0-26.8	-
Alcalinidad Total (CaCO_3)	Por titulación	mg/L	155.87	120 (según OMS)
Dureza Total (CaCO_3)	Por titulación	mg/L	110.8	500
Cloro libre	Comparación Visual	mg/L	0	0.2-1.5
Flúor	Método ión selectivo	mg/L	0.63	1.5
Hierro (Fe)	absorción atómica	mg/L	0	0.3
Arsénico Total	absorción atómica	$\mu\text{g}/\text{L}$	12.00-35.00	25
Sulfatos	colorimétrico método Hach	mg/L	95	400

4.1.5 Pruebas hidrodinámicas: trazadores

Para estudiar la dinámica de fluidos en función del tiempo del flujo de los prototipos, se realizaron pruebas de trazadores, con cinco diferentes trazadores: Azul de metileno, Bromuro de Potasio (KBr), Rodamina B, Rodamina WT (Water Tracing), Cloruro de Litio (LiCl). En todos los casos el suministro de la solución trazadora fue por gravedad en un instante a la entrada del flujo de los humedales.

A. Azul de metileno

Se preparó una solución de azul de metileno de concentración conocida 0.1mg/L la cual se diluyó al 5, 25, 50 y al 75%, obteniendo aritméticamente sus valores de concentración de 0.05, 0.25, 0.50, 0.75mg/L. Se determinó la absorbancia de las muestras en un espectrofotómetro marca HACH modelo DR/2000 a una longitud de onda de 652nm (NMX-AA-039-SCFI-2001, 2001). Las absorbancias fueron graficadas relacionándolas con su concentración para la obtención de la recta de calibración.



Figura 20. Diluciones de azul de metileno para gráfica absorbancia-concentración.

Se agregó a HA, HB y HC 1L de azul de metileno a una concentración de 0.1g/L, después del vertido de la solución se tomó la primera muestra de agua a la salida en cada prototipo, seguidamente se estuvieron colectando muestras hasta cumplir dos veces el TRHT. Las muestras fueron medidas en un espectrofotómetro marca HACH modelo DR/2000 a una longitud de onda de 652nm (NMX-AA-039-SCFI-2001, 2001). Los datos obtenidos de absorbancia se relacionaron con la recta de calibración determinándose la

concentración de cada muestra. Se analizaron los resultados en función del tiempo para la determinación de las características del flujo de los humedales.

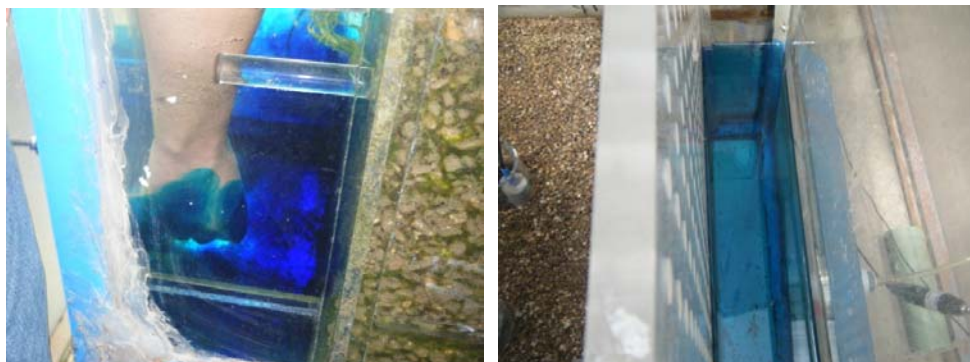


Figura 21. Inyección del trazador y el trazador con respecto al tiempo.

B. Bromuro de potasio (KBr)

Se agregaron a HC 40ml de KBr a una concentración de 200mg/L, posteriormente del vertido de la solución se tomo la primera muestra de agua a la salida, se estuvieron colectando muestras cada hora hasta cumplir dos veces el TRHT. Las muestras fueron analizadas por método titulométrico para determinación de hidruros.

C. Rodamina B

Se preparó una solución de concentración conocida de 10mg/L la cual se diluyó al 20, 40, 60 y al 80% de su concentración original, obteniendo aritméticamente sus valores de concentración de 2, 4, 6, 8 mg/L, se determino la absorbancia de las diluciones en un espectofotometro marca HACH modelo DR/2000 a una longitud de onda de 520nm (Hunt, 2002). Las absorbancias fueron graficadas relacionándolas con su concentración para la obtención de la recta de calibración.



Figura 22. Diluciones de Rodamina B para gráfica absorbancia-concentración.

Fue agregado en HC 1L de Rodamina B a una concentración de 700mg/L en una primera prueba y en una segunda prueba a una concentración de 2,100mg/L. Después del vertido de la solución se tomó la primera muestra de agua a la salida de HC, consecutivamente se estuvieron colectando muestras hasta cumplir dos veces el TRHT. Las muestras fueron medidas en un espectofotometro marca HACH modelo DR/2000 a una longitud de onda de 520nm (Hunt, 2002). Las concentraciones de las muestras se analizaron en función del tiempo para la determinación de las características del flujo de HC.

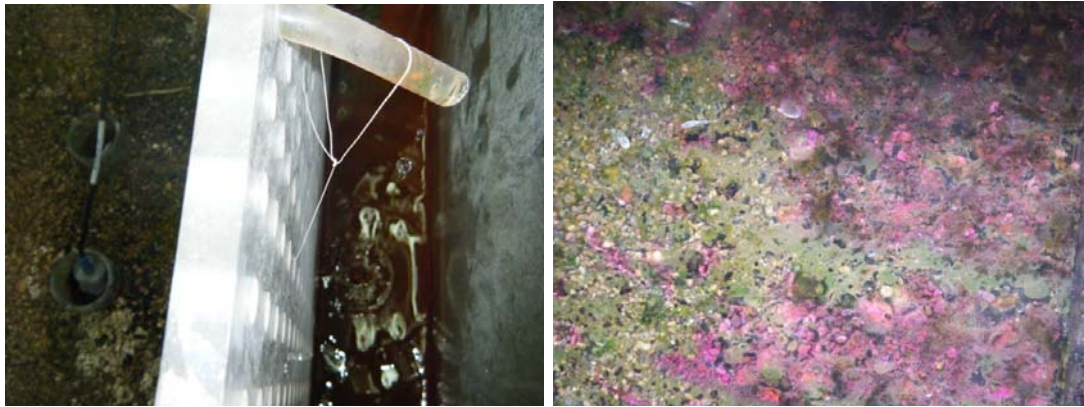


Figura 23. Rodamina B a la entrada y trayecto en HC.

D. Rodamina WT

Se preparó una solución de concentración conocida de 23.97mg/L la cual se diluyó al 10, 20, 40, y 60% de su concentración original, obteniendo aritméticamente sus valores de concentración de 2.937, 4.794, 9.588, 14.382mg/L, se determinó la absorbancia de las diluciones en un espectrofotometro marca HACH modelo DR/2000 a una longitud de onda de 520nm (Hunt, 2002). Las absorbancias fueron graficadas relacionándolas con su concentración para la obtención de la recta de calibración.



Figura 24. Diluciones de Rodamina WT para gráfica absorbancia-concentración

Se agregó un 1L de Rodamina WT a una concentración de 2,397mg/L en HA, HB y HC, después del vertido de la solución se tomó la primera muestra de agua a la salida en cada humedal, se estuvieron colectando muestras hasta cumplir dos veces el TRHT, las cuales fueron medidas en un espectrofotometro marca HACH modelo DR/2000. Con los datos obtenidos de absorbancia de las muestras se obtuvieron las concentraciones respectivas, las cuales se analizaron en función del tiempo para la determinación de las características del flujo de los humedales.



Figura 25. Rodamina WT a la entrada del HA y HB.



Figura 26. Rodamina WT a la entrada de HC.

E. Cloruro de litio (LiCl)

Se agregó 1L de LiCl a una concentración de 4,100mg/L en HA, HB y HC, posterior al vertido de la solución se tomó la primera muestra de agua a la salida en cada uno de los humedales, seguidamente se estuvieron colectando muestras hasta cumplir dos veces el TRHT, estas muestras fueron digeridas en un microondas marca MARSx para después determinar su concentración de Litio (Li) por espectrofotometría de absorción atómica en un equipo marca GBC Modelo Avanta Sigma.

4.1.6 Monitoreo de parámetros

En los prototipos se colocaron tubos de acrílico perforados para fijar pozos de monitoreo a 30 y 20 cm de profundidad en la sección inicial, medio y final de los humedales (Figura 27), monitoreándose diversos parámetros, para la determinación de los procesos de remoción que intervienen en ellos:

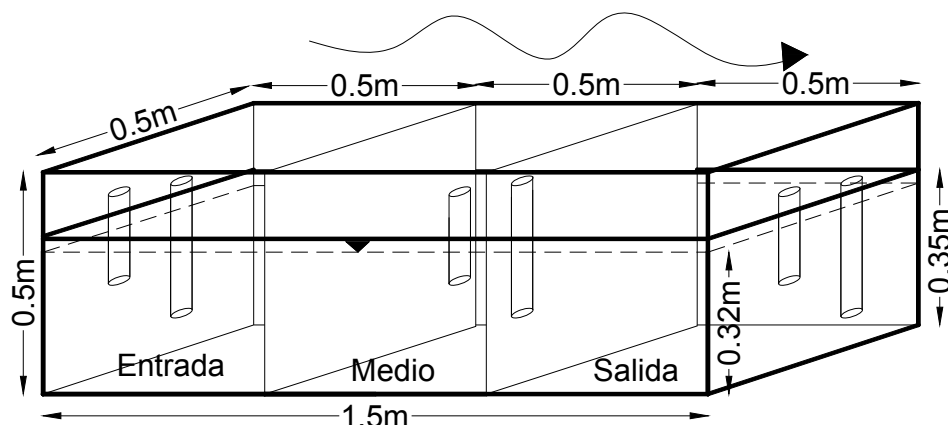


Figura 27. Distribución de los pozos de monitoreo de parámetros en cada humedal.

Temperatura del agua en el humedal: Se monitoreo cada hora automáticamente con un aparato HOBO Conductivity Data Logger U24-001, con un rango de -2 a 36° C, y una precisión de 0.1°C.

Temperatura ambiente: Este parámetro se monitoreo cada 15min con los sensores Temperature/Light Logger UA-002-64 marca HOBO con un rango de temperatura de -20 a 70°C y una precisión de $\pm 0.54^\circ\text{C}$.

Potencial óxido reducción (Eh): Se monitoreo de forma continua en un equipo Digital PC SC and RC marca Hach modelo Sc 1000 incluyendo un rango de $0 \pm 2000\text{mV}$ con una

precisión de $\pm 20\text{mV}$, se midieron automáticamente valores de Eh a cada hora en el lugar donde se ubicaba la sonda.

Oxígeno disuelto (OD): para esta medición se utilizó el equipo Digital PC SC and RC marca Hach modelo Sc 1000 abarcando un rango de 0 a 20mg/L con una precisión por debajo de 1mg/L de $\pm 0.1\text{mg/L}$ y por encima de 1mg/L de $\pm 0.2\text{mg/L}$, evaluando automáticamente valores de DO cada 15min en el pozo donde se ubicaba la sonda. Este parámetro únicamente se midió en el periodo comprendido del día 267 al 343.

pH: Se midió 3 veces por semana manualmente en cada uno de los pozos de monitoreo, con un potenciómetro portátil pH/EC/TDS modelo HI 98128 marca Hanna Instruments, con un rango de medición de 2.00 a 16.00 y una precisión de ± 0.05 .

Conductividad: Se monitoreo cada hora automáticamente con un aparato HOBO Conductivity Data Logger U24-001, con un rango de 0 a $10,000\mu\text{s/cm}$ y una precisión de $1\mu\text{s/cm}$.

Intensidad de Luz y temperatura ambiente: Este parámetro se monitoreo cada 15min con los sensores Temperature/Light Logger UA-002-64 marca HOBO con un rango de 0 a $323,000\text{ lumens/m}^2$.

Altura de plantas: La altura de las plantas se estuvo midiendo semanalmente, con cinta métrica metálica y anotando manualmente en bitácora.

Determinación analítica de la concentración de As: Se tomaron muestras de entrada y salida del agua cada semana, estas fueron preparadas para análisis de As por digestión acida en un microondas marca MARSx (método EPA 3015). La determinación analítica de As 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 As recuperado fue del $96\pm 3\%$ para todas las muestras. El límite de cuantificación de As fue $5\mu\text{g/L}$.



Figura 28. Pozos de monitoreo de parámetros en HA y HB.



Figura 29. Equipo y sonda para monitoreo de Eh.



Figura 30. Sonda de monitoreo de conductividad/temperatura del agua y sensor de medición de intensidad de luz/temperatura ambiente.

4.1.7 Manejo y análisis de muestra al final del experimento

A. Colecta de muestras

La toma de muestras se realizó extrayendo columnas de suelo y/o planta (con una longitud de 35cm, altura de los humedales) con tubos de PVC de 2" de diámetro y 40 cm de alto. Extrayendo las columnas de suelo en HC y de suelo con planta en el de HA y HB (Figura 32) para cada sección de los prototipos de humedales (entrada, medio, salida), se obtuvieron 6 columnas por sección (Figura 31). Todas estas muestras se dejaron secar de 5-10 días a temperatura ambiente (30 a 40°C).

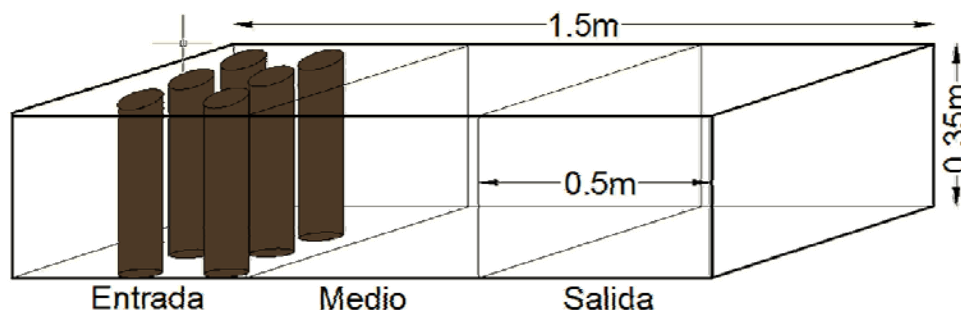


Figura 31. Esquema de la extracción de muestras por sección de humedal.

B. Manejo y análisis de las muestras de suelo

Las columnas de suelo se dividieron en 3 partes iguales para separar las muestras por altura en superficie, medio y fondo. Consecutivamente se mezclaron las 6 partes de cada sección hasta su homogenización, se realizó un cuarteo y se obtuvo la muestra representativa de suelo para cada parte (superficie, medio y fondo) de cada sección (entrada, medio y salida) en HA, HB y HC. En total se obtuvieron 3 muestras por sección, siendo 9 muestras por humedal y teniendo un total de 27 muestras de suelo entre los 3

humedales, de las cuales se tomaron 0.5g para su digestión en un microondas MARSx (método EPA 3051). La determinación de As y Fe se realizó en un equipo de espectrofotometría de absorción atómica, marca GBC Modelo Avanta Sigma y de Al, Ca, Mg, S, Na, P, Mn y Si en un equipo de Espectrometría de Masas con fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-OES) Thermo Jarrel Ash, Modelo Iris AP-Duo.



Figura 32. Fraccionamiento de los cilindros de suelo de HC y muestra de suelo/planta de HA.

C. Manejo y análisis de las muestras de planta

Las muestras de planta, se separaron meticulosamente del suelo dividiendo cada una de ellas en parte aérea y raíz. Se mezclaron las 6 partes aéreas y las 6 raíces de cada sección para molerse y obtener una muestra homogénea de parte aérea (Figura 33) y una de raíz por sección. Obteniendo en total 2 muestras por sección (parte aérea y raíz), 6 muestras por humedal (3 secciones), 12 muestras en total (humedal A y B). De estas muestras se tomaron 0.5g aproximadamente de planta para su digestión en un microondas marca MARSx (método EPA 3050). Todo lo anterior se repitió por triplicado para cada una de las muestras de planta. La determinación de As se realizó en un equipo de espectrofotometría de absorción atómica, marca GBC Modelo Avanta Sigma.



Figura 33. Homogenización y molienda de plantas.

4.1.8 Distribución de Arsénico en el mesocosmos (balance de masa)

Considerando las cantidades de As de entrada (mg) y las concentraciones de As a la salida de cada prototipo, se calculó una diferencia de estas dos, calificado como el As retenido en cada uno. Con datos de concentraciones de As en suelo y planta, y el volumen de estos se calculó un aproximado de las concentraciones de suelo y planta en los prototipos de humedales.

El balance de masa se calculó de la siguiente manera:

$$As_e = As_s + As_p + As_{su} + As_i$$

Siendo estas variables cantidades de masa de As (mg) el As_e a la entrada, As_s a la salida, As_p en las plantas, As_{su} en el suelo y As_i As no cuantificado (Rahman, et al., 2011).

4.1.9 Análisis de resultados

Los resultados fueron analizados estadísticamente con el programa Minitab 15, se determinaron parámetros estadísticos básicos como media, desviación estándar y normalidad para los conjuntos de variables obtenidas de cada parámetro monitoreado. Se utilizó la correlación de Pearson y el análisis de varianza (ANOVA one-way unstacked), para identificar la dependencia y/o similitud entre los pozos de monitoreo.

4.2 Simulación de la Remoción de As con Humedales Construidos con el Modelo RCB-ARSENIC (Modelo Matemático)

4.2.1 Caracterización hidráulica del humedal con RCB- ARSENIC

La primera etapa del modelo consistió en la calibración de este conforme al dimensionamiento de los prototipos y el ajuste hidráulico de las condiciones experimentales, según los resultados obtenidos de la prueba de trazadores.

A. Malla GID

La malla se dimensionó conforme a las medidas experimentales: 1.5m de longitud y 0.35m de altura con una pendiente del 2.5% (Figura 34). Se dividió en 360 elementos finitos trapezoidales (12x30), según como se muestra en la Figura 35.

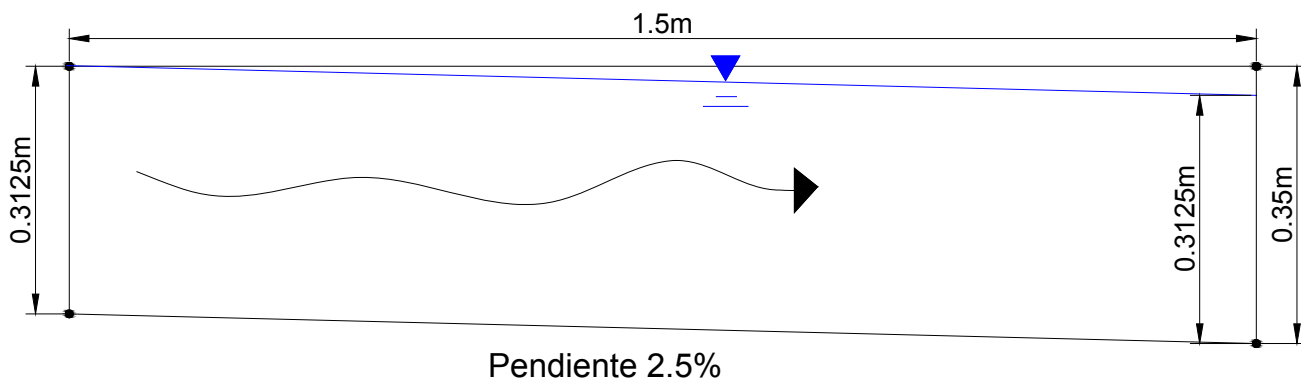


Figura 34. Dimensiones y altura de la columna de agua a la salida del humedal considerando la inclinación de la pendiente.

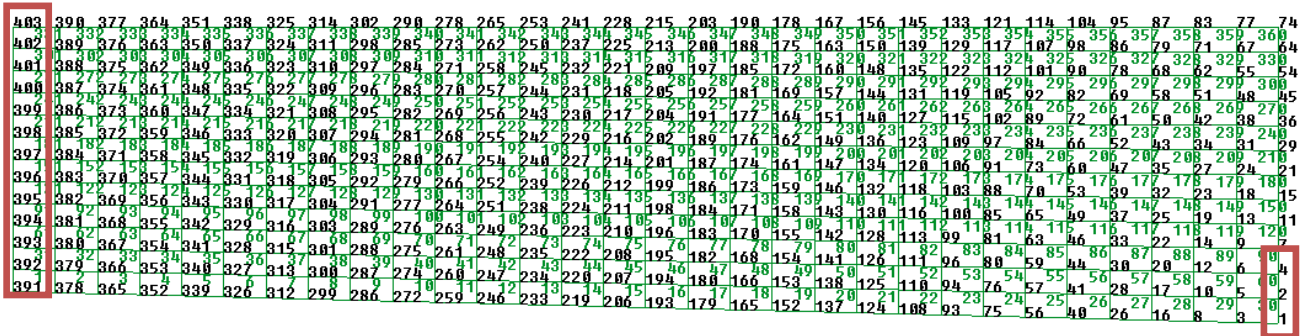


Figura 35. Nodos del Humedal, malla GID.

B. Modelo saturado

Teniendo establecido el perfil del humedal se hizo una primera corrida del modelo considerando el humedal saturado de agua (sin contacto con la atmosfera), para obtener las presiones iniciales del agua en cada nodo del humedal. Considerando los factores experimentales como:

Permeabilidad intrínseca

Para el modelo saturado se considero una permeabilidad intrínseca de $5.31 \times 10^{-12} \text{ m}^2$, obtenido de la fase experimental ($k=19\text{cm/h}$ o $k=5.2 \times 10^{-5} \text{ m/s}$).

Porosidad

Se utilizó la porosidad de 38% (porosidad del suelo experimental).

Flujo

El flujo experimental fue de 54L/día este se cambió a $\text{kg/s} \cdot \text{m}^2$, considerando la masa de agua que entra al humedal por unidad de área (ancho/alto), con la ecuación:

$$Q \left(\frac{\text{kg}_w}{\text{s} \cdot \text{m}^2} \right) = \frac{Q(\text{m}^3)}{\text{día}} * \frac{1\text{día}}{86,400\text{s}} * \frac{1000\text{kg}}{1\text{m}^3} * \frac{1}{(\text{columna } H_2O - 0.05)(\text{ancho del humedal})}$$

La columna de agua fue de 0.35m ya que es la altura máxima experimental, de esta forma se representó el humedal totalmente saturado de agua.

$$Q \left(\frac{\text{kg}}{\text{s} \cdot \text{m}^2} \right) = 0.054 \frac{(\text{m}^3)}{\text{día}} * \frac{1\text{día}}{86,400\text{s}} * \frac{1000\text{kg}}{1\text{m}^3} * \frac{1}{(0.35\text{m} - 0.05)(0.5\text{m})} = 0.0041667 \frac{\text{kg } H_2O}{\text{s} \cdot \text{m}^2}$$

Presiones en los nodos de salida

Se calcularon las presiones de los 3 nodos de la parte inferior a la salida del humedal (X_{max} , Y_{min}) (Figura 35) nodos 1, 2, y 4:

$$P_n(\text{Mpa}) = \left(1\text{atm} + h_n * \frac{1\text{atm}}{10\text{m}} \right) \left(\frac{0.101325\text{Mpa}}{1\text{atm}} \right)$$

P_n = presión del nodo

h_n = altura del nodo

Presión nodo 1

El nodo 1 en la $Y=0$ por lo cual su h_n fue la altura máxima de la columna de agua al final, como se muestra en la Figura 34.

$$h_1 = 0.3125\text{m}$$

$$P_1(Mpa) = \left(1atm + 0.3125m * \frac{1atm}{10m}\right) \left(\frac{0.101325Mpa}{1atm}\right) = 0.1044914Mpa$$

Presión nodo 2

$$h_2 = 0.3125 - \text{altura entre nodos} = 0.3125 - \left(\frac{h_{max} = 0.35m}{12 \text{ divisiones verticales}}\right) = 0.2833$$

$$P_2(Mpa) = \left(1atm + 0.2833m * \frac{1atm}{10m}\right) \left(\frac{0.101325Mpa}{1atm}\right) = 0.1041955Mpa$$

Presión nodo 3

$$h_3 = 0.3125 - 2\text{ veces altura entre nodos} = 0.3125 - 0.0583 = 0.2542$$

$$P_3(Mpa) = \left(1atm + 0.2542m * \frac{1atm}{10m}\right) \left(\frac{0.101325Mpa}{1atm}\right) = 0.1039007Mpa$$

Simulación del caso saturado

Lo obtenido anteriormente se integró al modelo. Considerando 4 condiciones de flujo, uno el flujo de entrada por todos los nodos de entrada del humedal (Figura 35) (del 403 al 391), los otros tres el flujo de salida en cada uno de los nodos de salida en la parte baja del humedal (Figura 35) nodos 1, 2 y 4.

Con la primera corrida del modelo se determinó a qué altura (en que nodo) se encontraba la columna de agua en el punto medio y salida del humedal. La altura más importante era la correspondiente al punto medio, que debía corresponderse con la altura de la columna experimental (0.30m). Por lo anterior se buscaba que los nodos de la parte media 215 (0.75, 0.35) y 213 (0.75, 0.3224) no contuvieran agua ya que superaban la altura experimental y a partir del nodo 209 (0.75, 0.2948) hubiera agua. Se obtuvieron las presiones de los nodos, en las cuales todos contenían agua Figura 36, por lo que se decidió aumentar la permeabilidad intrínseca a $1.2 \times 10^{-10} m^2$, conservando los otros parámetros.

403	390	377	364	351	338	325	314	302	290	278	265	253	241	228	215	203	190	178	167	156	145	133	121	114	104	95	87	83	77	74
402	389	376	363	350	337	324	311	298	285	273	262	250	237	225	213	200	188	175	163	150	139	129	117	107	98	86	79	71	67	64
401	388	375	362	349	336	323	310	297	284	271	258	245	232	221	209	197	185	172	160	148	135	122	112	101	90	78	68	62	55	54
400	387	374	361	348	335	322	309	296	283	270	257	244	231	218	205	192	181	169	157	144	131	119	105	92	82	69	58	51	48	45
399	386	373	360	347	334	321	308	295	282	269	256	243	230	217	204	191	177	164	151	140	127	115	102	89	72	61	50	42	38	36
398	385	372	359	346	333	320	307	294	281	268	255	242	229	216	202	189	176	162	149	136	123	109	97	84	66	52	43	34	31	29
397	384	371	358	345	332	319	306	293	280	267	254	240	227	214	201	187	174	161	147	134	120	106	91	73	60	47	35	27	24	21
396	383	370	357	344	331	318	305	292	279	266	252	239	226	212	199	186	173	159	146	132	118	103	88	70	53	39	32	23	18	15
395	382	369	356	343	330	317	304	291	277	264	251	238	224	211	198	184	171	158	143	130	116	100	85	65	49	37	25	19	13	11
394	381	368	355	342	329	316	303	289	276	263	249	236	223	210	196	183	170	155	142	128	113	99	81	63	46	33	22	14	9	7
393	380	367	354	341	328	315	301	288	275	261	248	235	222	208	195	182	168	154	141	126	111	96	80	59	44	30	20	12	6	4
392	379	366	353	340	327	313	300	287	274	260	247	234	220	207	194	180	166	153	138	125	110	94	76	57	41	28	17	10	5	2
391	378	365	352	339	326	312	299	286	272	259	246	233	219	206	193	179	165	152	137	124	108	93	75	56	40	26	16	8	3	1

Figura 36. Interpretación gráfica caso saturado con $k_{int}=5.31 \times 10^{-12} m^2$ y $h_{wfinal}=0.3125m$, de color azul los nodos que contienen agua y la línea roja el límite de nodos que deben contener agua.

403	390	377	364	351	338	325	314	302	290	278	265	253	241	228	215	203	190	178	167	156	145	133	121	114	104	95	87	83	77	74
402	389	376	363	350	337	324	311	298	285	273	262	250	237	225	213	200	188	175	163	150	139	129	117	107	98	86	79	71	67	64
401	388	375	362	349	336	323	310	297	284	271	258	245	232	221	209	197	185	172	160	148	135	122	112	101	90	78	68	62	55	54
400	387	374	361	348	335	322	309	296	283	270	257	244	231	218	205	192	181	169	157	144	131	119	105	92	82	69	58	51	48	45
399	386	373	360	347	334	321	308	295	282	269	256	243	230	217	204	191	177	164	151	140	127	115	102	89	72	61	50	42	38	36
398	385	372	359	346	333	320	307	294	281	268	255	242	229	216	202	189	176	162	149	136	123	109	97	84	66	52	43	34	31	29
397	384	371	358	345	332	319	306	293	280	267	254	240	227	214	201	187	174	161	147	134	120	106	91	73	60	47	35	27	24	21
396	383	370	357	344	331	318	305	292	279	266	252	239	226	212	199	186	173	159	146	132	118	103	88	70	53	39	32	23	18	15
395	382	369	356	343	330	317	304	291	277	264	251	238	224	211	198	184	171	158	143	130	116	100	85	65	49	37	25	19	13	11
394	381	368	355	342	329	316	303	289	276	263	249	236	223	210	196	183	170	155	142	128	113	99	81	63	46	33	22	14	9	7
393	380	367	354	341	328	315	301	288	275	261	248	235	222	208	195	182	168	154	141	126	111	96	80	59	44	30	20	12	6	4
392	379	366	353	340	327	313	300	287	274	260	247	234	220	207	194	180	166	153	138	125	110	94	76	57	41	28	17	10	5	2
391	378	365	352	339	326	312	299	286	272	259	246	233	219	206	193	179	165	152	137	124	108	93	75	56	40	26	16	8	3	1

Figura 37. Interpretación gráfica caso saturado con $K_{int}=1.2 \times 10^{-10} m^2$ y $h_{wfinal}=0.3125m$, de color azul los nodos que contienen agua y la línea roja el límite de nodos que deben contener agua.

Con la $k=1.2 \times 10^{-10} m^2$, la altura del agua disminuyó (Figura 37) al nodo 213 de la parte media al igual que en todos los nodos que se encontraban a esa misma altura, como se requería que el agua estuviera en el nodo 209 (parte media), se modificaron los cálculos de las presiones de salida disminuyendo la altura máxima del agua en la columna de agua a la salida de 0.3125m a 0.3m:

Presión 1

$$h_1 = 0.30m$$

$$P_1(Mpa) = \left(1atm + 0.30m * \frac{1atm}{10m} \right) \left(\frac{0.101325Mpa}{1atm} \right) = 0.1043648Mpa$$

Presión nodo 2

$$h_2 = 0.30 - altura\ entre\ nodos = 0.30 - \left(\frac{h_{max} = 0.35m}{12\ divisiones\ verticales} \right) = 0.2708$$

$$P_2(Mpa) = \left(1atm + 0.2708m * \frac{1atm}{10m} \right) \left(\frac{0.101325Mpa}{1atm} \right) = 0.1040689Mpa$$

Presión nodo 3

$$h_3 = 0.30 - 2\ veces\ altura\ entre\ nodos = 0.30 - 0.0583 = 0.2417$$

$$P_3(Mpa) = \left(1atm + 0.2417m * \frac{1atm}{10m} \right) \left(\frac{0.101325Mpa}{1atm} \right) = 0.1037740Mpa$$

Con estos datos se obtuvo la altura de agua en los nodos deseados para equiparar esta altura con la de la fase experimental (Figura 38).

403	390	377	364	351	338	325	314	302	290	278	265	253	241	228	215	203	190	178	167	156	145	133	121	114	104	95	87	83	77	74
402	389	376	363	350	337	324	311	298	285	273	262	250	237	225	213	200	188	175	163	150	139	129	117	107	98	86	79	71	67	64
401	388	375	362	349	336	323	310	297	284	271	258	245	232	221	209	197	185	172	160	148	135	122	112	101	90	78	68	62	55	54
400	387	374	361	348	335	322	309	296	283	270	257	244	231	218	205	192	181	169	157	144	131	119	105	92	82	69	58	51	48	45
399	386	373	360	347	334	321	308	295	282	269	256	243	230	217	204	191	177	164	151	140	127	115	102	89	72	61	50	42	38	36
398	385	372	359	346	333	320	307	294	281	268	255	242	229	216	202	189	176	162	149	136	123	109	97	84	66	52	43	34	31	29
397	384	371	358	345	332	319	306	293	280	267	254	240	227	214	201	187	174	161	147	134	120	106	91	73	60	47	35	27	24	21
396	383	370	357	344	331	318	305	292	279	266	252	239	226	212	199	186	173	159	146	132	118	103	88	70	53	39	32	23	18	15
395	382	369	356	343	330	317	304	291	277	264	251	238	224	211	198	184	171	158	143	130	116	100	85	65	49	37	25	19	13	11
394	381	368	355	342	329	316	303	289	276	263	249	236	223	210	196	183	170	155	142	128	113	99	81	63	46	33	22	14	9	7
393	380	367	354	341	328	315	301	288	275	261	248	235	222	208	195	182	168	154	141	126	111	96	80	59	44	30	20	12	6	4
392	379	366	353	340	327	313	300	287	274	260	247	234	220	207	194	180	166	153	138	125	110	94	76	57	41	28	17	10	5	2
391	378	365	352	339	326	312	299	286	272	259	246	233	219	206	193	179	165	152	137	124	108	93	75	56	40	26	16	8	3	1

Figura 38. Interpretación gráfica del caso saturado con $K_{int}=1.2 \times 10^{-10} m^2$ y $h_{wfinal}=0.30m$, de color azul los nodos que contienen agua y la línea roja el límite de nodos que deben contener agua.

C. Caso no saturado

El caso no saturado se utilizó para ajustar las condiciones hidráulicas del modelo a las experimentales con la prueba de trazadores. En esta etapa se consideraron 5 condiciones de flujo, las 4 que ya se habían considerado además de un quinto flujo para los nodos que no contienen agua ya que interactúan con la atmosfera (Figura 38).

En el caso saturado la simulación del flujo de agua del humedal se obtuvo que la altura de la entrada de agua era en el nodo con $Y=0.2979$ por lo que fue necesario recalcular el flujo de entrada del agua al humedal.

$$Q \left(\frac{kg}{s * m^2} \right) = 0.054 \frac{(m^3)}{día} * \frac{1día}{86,400s} * \frac{1000kg}{1m^3} * \frac{1}{(0.2979m - 0.05)(0.5m)} = 0.0050424 \frac{kg H_2O}{s * m^2}$$

Las presiones del último tiempo que se obtuvieron de la ejecución del caso saturado se incorporaron al caso no saturado.

D. Prueba de trazadores

Se añadió al modelo la especie primaria del trazador para tenerla presente, en las aguas iniciales y de contorno. La concentración del trazador se calculó para los nodos de entrada, considerando la concentración de trazador añadida experimentalmente (Figura 39). En las condiciones iniciales 1 (condiciones en los nodos que contienen agua) se le agrego el trazador porque así lo requiere el modelo, en concentración muy baja para que no fuera representativa. En las condiciones iniciales 2 referenciadas para los nodos de entrada se agrego la masa calculada del trazador que pasa por el humedal (para representar la inyección del trazador). En la condiciones de frontera que representan el flujo de agua que entra por los nodos de entrada, se le agrego igualmente una masa pequeña de trazador porque lo solicita el modelo, pero sin representar algún efecto sobre la simulación.

Concentración experimental (C)	2,397.000	mg/L
Masa (M)	0.004	moles
masa de rodamina	2.397	g
peso rodamina	567.000	g/mol
Volumen (V) Nodos	0.004	m ³
Anchura	0.500	m
Long. Elem/2	0.025	m
Altura	0.298	m
Porosidad (E)	0.380	s/u
Grado de saturación	1.000	s/u

Figura 39. Datos para el cálculo de la concentración de trazador agregada al modelo.

$$C = \frac{M}{V_{nodos} * E * Grado de sat.} = \frac{0.004227513 \text{ moles}}{(0.00372375 \text{ m}^3)(0.38)(1)} = \left(2.99 \frac{mol}{m^3} \right) \left(\frac{1m^3}{1000kg H_2O} \right) = 0.0029876 \frac{mol}{kg H_2O}$$

Corrido el modelo y con los cálculos experimentales de la prueba de trazadores, los factores que se utilizaron para ajustar el modelo con respecto a los valores experimentales fueron:

- Tiempo de retención hidráulico (THR) total
- Varianza adimensional (normalizada)
- Porcentaje de recuperación total

Se hicieron varias corridas, cambiándole la dispersividad longitudinal (α_L) y la transversal (α_T) al flujo hasta obtener la curva con mejor ajuste a la experimental.

4.2.2 Simulación de la remoción de Arsénico del agua

La adición los datos se llevó en 4 etapas, en cada una de estas etapas se fueron incrementando los mecanismos involucrados en la retención de As en el sistema (Llorens, et al., 2013):

- Etapa 1 (Precipitación de As con Fe).
- Etapa 2 (Precipitación de As con Fe y adsorción del As en el medio granular).
- Etapa 3 (Precipitación As-Fe, adsorción del As en el medio granular, retención por las plantas: uptake (absorción)).
- Etapa 4 (Precipitación As-Fe, adsorción del As en el medio granular, retención por las plantas: uptake (absorción) y rizofiltración (adsorción)).

Se utilizaron para el modelo los datos experimentales del día 1 al 122, divididos en 3 periodos, según las variaciones en la concentración de As y el flujo de agua a la entrada de los humedales.

Tabla 9. Condiciones de entrada de los periodos experimentales simulados.

Periodo	DÍAS	pH	T (°C)	Q (m ³ /día)	Q (kg/s*m ²)	Concentración de As a la entrada (µg/L)	Concentración de As a la entrada (moles/kg H ₂ O)
1	1 al 51	7.98	25	0.036	0.0033616	94	1.25E-06
2	52 al 91	7.98	25	0.054	0.0050707	107	1.42E-06
3	92 al 122	7.98	25	0.052	0.0048855	89	1.18E-06

A. Etapa 1: precipitación As con Fe

Se consideraron aquellas reacciones que hacen referencia al agua (controlando el pH), al As y al Fe. Las reacciones de complejación acuosa son reacciones casi instantáneas y por lo tanto son consideradas reacciones en equilibrio (Tabla 10) (Llorens, et al., 2013).

Las reacciones de precipitación/disolución las separamos en dos grupos. Las que hacen referencia al As, son la scorodita (mineral de Fe y As) (Tabla 11) y la mansfieldita (mineral de As y Al) (Tabla 12). Son reacciones consideradas en equilibrio. El agua no tenía una concentración significativa de Al, pero si estaba presente en el medio granular, por eso se consideró la precipitación de mansfieldita (Llorens, et al., 2013).

Tabla 10. Reacciones de Complejación acuosa incluidas en el RCB-ARSENIC (Llorens, et al., 2013).

Reacciones	Log K
$H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$	13.9951
$H_2AsO_4^- \leftrightarrow \frac{1}{2} O_2 (g) + H_2AsO_3^-$	29.0857
$H_2AsO_3^- + H^+ \leftrightarrow As(OH)_3 (aq)$	-9.2255
$AsH_3 (aq) + \frac{3}{2} O_2 (g) \leftrightarrow H^+ + H_2AsO_3^-$	120.3084
$AsO_2^- + H_2O + \frac{1}{2} O_2 (g) \leftrightarrow H_2AsO_4^-$	29.1100
$AsO_2(OH)^{2-} + H^+ \leftrightarrow H_2AsO_3^-$	11.0171
$AsO_4^{3-} + 2 H^+ \leftrightarrow H_2AsO_4^-$	18.3518
$H_3AsO_3 (aq) + \frac{1}{2} O_2 (g) \leftrightarrow H^+ + H_2AsO_4^-$	19.9108
$H_3AsO_4 (aq) \leftrightarrow H^+ + H_2AsO_4^-$	-2.2492
$HAsO_2 (aq) + \frac{1}{2} O_2 (g) + H_2O \leftrightarrow H^+ + H_2AsO_4^-$	19.8367
$H_2AsO_4^- \leftrightarrow HAsO_4^{2-} + H^+$	6.7583
$Fe^{3+} + \frac{1}{2} H_2O \leftrightarrow Fe^{2+} + H^+ + \frac{1}{4} O_2 (g)$	-7.7654
$Fe(OH)_2 (aq) + 2 H^+ \leftrightarrow Fe^{2+} + 2 H_2O$	20.6000
$Fe(OH)_3^- + 3 H^+ \leftrightarrow Fe^{2+} + 3 H_2O$	32.9622
$Fe(OH)_4^{2-} + 4 H^+ \leftrightarrow Fe^{2+} + 4 H_2O$	32.9900
$Fe_2(OH)_2^{4+} + 2 H^+ \leftrightarrow Fe^{3+} + 2 H_2O$	7.2826
$FeO (aq) + 2 H^+ \leftrightarrow Fe^{2+} + 2 H_2O$	21.0360
$FeOH^+ + H^+ \leftrightarrow Fe^{2+} + H_2O$	10.8950
$FeOH^{2+} + H^+ \leftrightarrow Fe^{3+} + H_2O$	4.3815

Tabla 11. Reacciones de Precipitación/disolución del As.

Reacciones arsénico (Equilibrio)	Log K_{eq}	Volumen Molar (cm^3/mol)
$Fe^{3+} + H_2AsO_4^- \leftrightarrow FeAsO_4 + 2H^+$	-1.8882	69.130
$AlAsO_4 \cdot 2H_2O + 2H^+ \leftrightarrow Al^{3+} + H_2AsO_4^- + 2H_2O$	-2.7414	65.562

Tabla 12. Reacciones de Precipitación/disolución del medio granular.

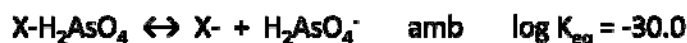
Reacciones medio granular (Cinética)	K^{***} (mol mineral/ m^3 rock · s)
$SiO_2 (aq) \leftrightarrow SiO_2$	$4.1e^{-14}$
$Al^{3+} + K^+ + 3SiO_2 (aq) + 2H_2O \leftrightarrow 4H^+ + K(AlSi_3)O_8$	$1e^{-10} / 2.5e^{-17}$
$3Al^{3+} + K^+ + 3SiO_2 (aq) + 6H_2O \leftrightarrow 10H^+ + KAl_2(OH)_2[Si_3AlO_{10}]$	$4.2e^{-12} / 1.1e^{-15}$
$1.67Al^{3+} + 0.5Mg^{2+} + 4SiO_2 (aq) + 4H_2O \leftrightarrow (Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 + 6H^+ + H_2O$	$3.16e^{-11} / 1.9e^{-15}$

En la primera fase el modelo se calibró con una concentración de Fe de 0.058mg/L utilizada por Llorens et al., 2013 obtenida del experimento anterior al presente en el cual basamos este trabajo (Olmos-Márquez, 2011).

B. Etapa 2: precipitación + adsorción del medio granular

El proceso de adsorción en el medio granular se calibró a prueba y error en base a los datos obtenidos del humedal sin plantar (control) (Llorens, et al., 2013). La reacción de adsorción en el medio granular se escribió por analogía a otras reacciones de adsorción encontradas en la literatura.

Representada por la siguiente ecuación:



$X-H_2AsO_4$ mol de As adsorbido en el medio granular

X^- espacio libre en el medio granular

$H_2AsO_4^-$ un mol de As.

La cinética se consideró como una cinética de Monod en la cual la concentración de arsénico es considerado un factor de primer orden, los espacios disponibles como un

factor de catálisis ya que su presencia favorece la reacción y el arsénico adsorbido como un factor de inhibición (Llorens, et al., 2013).

$$r_m = \sigma_m \left[K_1 C_{H_2AsO_4} \cdot \frac{C_{x-}}{K_2 + C_{x-}} \cdot \frac{K_3}{K_3 + C_{x-H_2AsO_4}} \right]$$

Con:

$$K_1 = 7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$K_2 = 1 \times 10^{-9} \text{ mol/kg}_w$$

$$K_3 = 5 \times 10^{-6} \text{ mol/kg}_w$$

El medio granular experimental fue reutilizado de una experimentación anterior (Olmos-Márquez, 2011), (con la que se calibro el modelo), por lo tanto se considero utilizar el valor de $X-H_2AsO_4$ de 6×10^{-06} debido a que fue el ultimo valor que se utilizó en el último periodo de calibración de este (Llorens, et al., 2013).

Para comparar los resultados simulados con los experimentales, se utilizaron los datos de As de salida del humedal sin plantar (HC) debido a que en esta fase del modelo los mecanismos de remoción de As que se consideraron fueron los derivados por el sustrato.

C. Etapas 3 y 4: precipitación + adsorción del medio granular + uptake y estabilización de las plantas

La absorción por parte de las plantas se baso en datos experimentales de uptake (absorción por las raíces de las plantas y su traslocación a la parte aérea) en el que durante 10 semanas, distintas muestras de *E. Macrostachya* fueron sometidas a riego continuo de agua con As a distintas concentraciones. Al final de estas 10 semanas se midió el As presente en el tejido vegetal de las muestras. También se midió el As en el tejido vegetal de unas muestras de *E. Macrostachya* que no fueron sometidas a riego con As como medida de control (Olmos-Márquez, 2011).

La velocidad de absorción de As se calculó en función de la concentración de As en el agua de riego como el cociente entre la masa absorbida dividida por el tiempo del experimento ($Vel_{abs} = M_{abs}/t$) (ICRA, 2013).

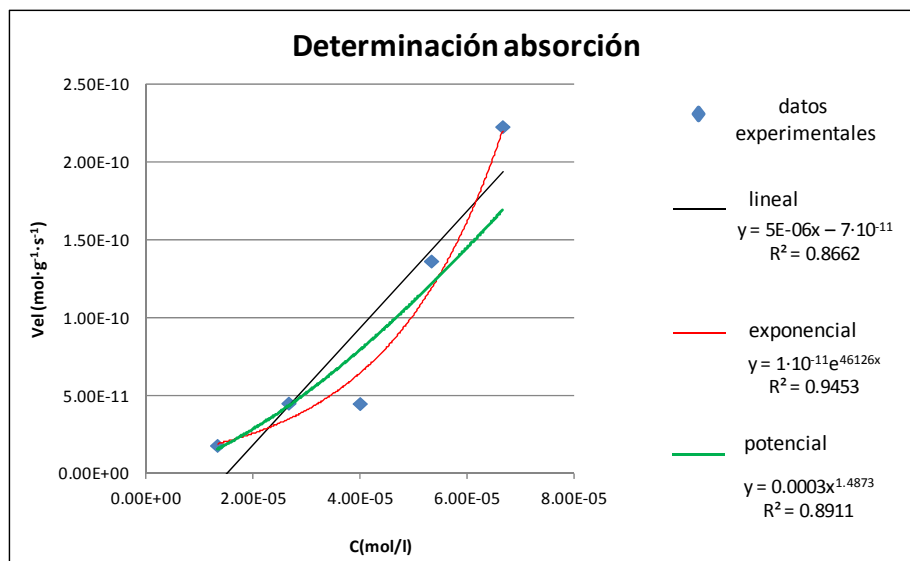


Figura 40. Velocidad de absorción de As basado en el experimento hecho (Olmos-Márquez, 2011).

El mejor ajuste se obtuvo con una regresión exponencial, pero en el RETRASO no se puede incluir este tipo de funciones, por lo tanto se tomo la función potencial. La función describe la velocidad de absorción (cinética) por gramo de raíz, por lo que se consideró la masa total de plantas y el volumen que ocupaban en un humedal (ICRA, 2013).

$$Vel = 0.0003 x^{1.4873} \frac{mol}{s \cdot g}$$

$$Vel = 2.08 \cdot 10^{-3} X^{1.4873} \left[\frac{mol}{s \cdot Kg_w} \right]$$



La adsorción en las raíces quedó descrita como: un mol de As pasa a ser un mol de As adsorbido en las raíces. La cinética fue calibrada vía prueba y error.

La diferencia entre la salida de los humedales plantados y el no plantado es grande para altas concentraciones de entrada de As mientras que para concentraciones de entrada menores no es tanta la diferencia. Por este motivo la cinética fue descrita como cinética de segundo orden dependiendo de la concentración de As (ICRA, 2013).



$$R = 1.5 \cdot 10^4 (C_{H_2AsO_4})^2 \frac{mol}{s \cdot Kg_w}$$

Debido a lo anterior la comparación de los datos simulados en este caso se hizo con los datos experimentales del humedal plantado con *Eleocharis macrostachya* (HA), ya que con esta especie se hicieron las consideraciones de calibración del modelo.

5. Resultados y Discusión

5.1 Operación Experimental de Prototipos de Humedales Construidos (Modelo Físico)

5.1.1 Pruebas hidrodinámicas: pruebas de trazadores

Los resultados de las pruebas de trazadores realizadas se muestran en la Tabla 13. Los ensayos presentaron bajos porcentajes de recuperación de la sustancia trazadora, debido a la acumulación de los trazadores en el medio granular de los prototipos, provocando la demora de estos en desalojar el sistema. Aun muestreando dos veces TRHT no se lograba tener un porcentaje de recuperación considerable.

Por lo anterior se considero la prueba con Rodamina WT realizada al HC la más efectiva, con un porcentaje de recuperación de 88% (prueba confiable), eficiencia hidráulica satisfactoria, aun sin embargo con un TRHR de 77h. La cual fue considerada para su uso en la simulación del RCB-Arsenic.

Tabla 13. Relación de las pruebas realizadas con los diferentes trazadores, datos obtenidos y en función de estos los comentarios acerca de la eficacia de la prueba.

Trazador	Humedal	Indicadores de Eficiencia Hidráulica				% Recuperación	σ^2_{θ}	Modelo de Wolf-Resnik			Comentarios de la prueba
		TRHT (h)	TRHC (h)	λ	CC			% FP	% FCM	% EM	
Azul de Metileno	HA	38	60	Pobre	Si	8	0.3342	29	71	13	Bajo % de recuperación de la sustancia trazadora: No confiable
	HB	40	62	Satisfactoria	Si	9	0.3131	51	49	22	
	HC	39	61	Buena	Si	11	0.2218	44	56	3	
KBr	HC	38	57	Buena	Si	476	0.3786	66	34	4	Alto % de recuperación del trazador, el método de determinación que se utilizó, no solamente era para Bromuro si no todos los Halogenuros presentes en la muestra: No confiable
Rodamina B	HC 0.7	49	92	Buena	Si	4	0.2547	63	37	-18	Bajo % de recuperación de la sustancia trazadora: No confiable
	HC 2.1	48	120	Buena	No	29	0.2720	73	27	-56	
Rodamina WT	HA	50	118	Buena	No	55	0.2627	72	28	-46	Bajo % de recuperación de la sustancia trazadora: No confiable
	HB	47	88	Buena	Si	83	0.3779	52	48	-20	Buen % de recuperación, eficiencia hidráulica buena, pero el TRH experimental es muy alto comparado con el real: Confiable
	HC	46	77	Satisfactoria	Si	88	0.5264	75	25	-31	Buen % de recuperación, eficiencia hidráulica satisfactoria, aunque el TRH experimental es alto comparado con el real: Prueba mas confiable
LiCl	HA	45	73	Buena	Si	22	0.2905	39	61	-65	Bajo % de recuperación de la sustancia trazadora: No confiable
	HB	52	52	Satisfactoria	No	49	0.0686	72	28	18	
	HC	45	30	Pobre	No	125	0.2686	60	40	40	Alto % de recuperación, pero se clasifica con eficiencia hidráulica pobre y el TRH experimental es bajo comparado con el real: No confiable

TRHT = Tiempo de retención hidráulico teórico

λ = Eficiencia Hidráulica

σ^2_{θ} = Varianza adimensional FCM= Flujo completamente mezclado

TRHC = Tiempo de retención hidráulico Calculado

CC= Cortos circuitos

FP= Flujo pistón

EM= Espacios muertos

A. Análisis de prueba con Rodamina WT (HC)

La distribución de la concentración del trazador con Rodamina WT en el efluente de HC se muestra en la Figura 41. Se aprecia que cumplir con dos tiempos de residencia teóricos (96h) no fue suficiente para que alcanzara la salida total del trazador, es decir, se observa una cola larga decreciente al final pero con una tendencia muy lenta a cero, lo que hace pensar que el tiempo de residencia real del prototipo era mucho mayor que el teórico calculado, debido a factores de flujo que lo alejan de la idealidad.

La concentración máxima del trazador (12.73 mg/L) 24 horas antes de cumplirse con el TRHT. Para los primeros valores de tiempo, la concentración de trazador va aumentando progresivamente desde cero como es característico de un reactor real que presenta una combinación de flujo pistón y mezcla completa.

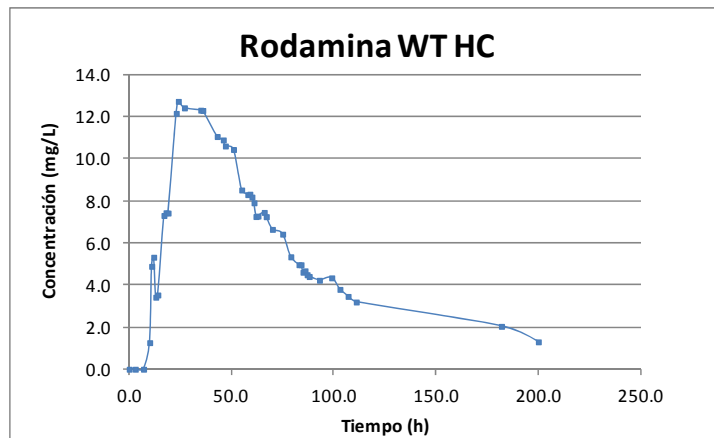


Figura 41. Concentración del trazador con respecto al tiempo a la salida del humedal

En la Figura 42 se aprecia la representación gráfica de la distribución del porcentaje de trazador que ha salido en un tiempo t con respecto a la cantidad de trazador que alcanzó a salir y no con respecto a la cantidad total inyectada, y por eso el valor final de $F(t)$ es 1.

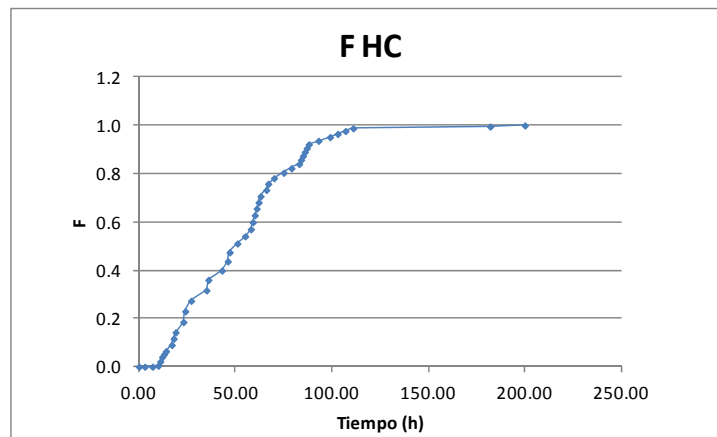


Figura 42. Concentración acumulativa de la sustancia trazadora a la salida del humedal.

Como es lógico el comportamiento de $1-F(t)$ es análogo al de la Figura 42

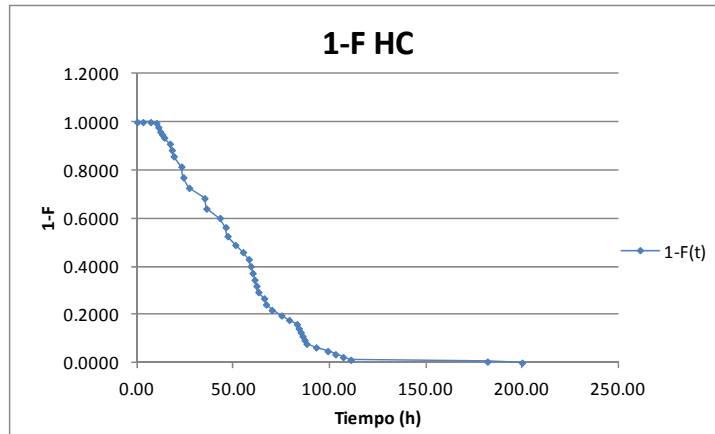


Figura 43. Concentración acumulativa del trazador a la salida del humedal opuesto a F.

La forma de esta curva al igual que la de la Figura 42, no dependen de las condiciones de contorno, es decir, del tipo de flujo que predomine en el reactor sino de los problemas hidráulicos, tales como cortocircuitos, recirculaciones o zonas muertas.

B. Análisis de la curva de concentración de trazador.

Los parámetros considerados para el análisis de la tendencia de la curva fueron:

- ti = 10h: tiempo inicial desde que se aplica el trazador hasta que aparece en el efluente.
- tp = 24h: tiempo modal, tiempo para la presentación de la máxima concentración
- to = 46h: tiempo medio de retención teórico.
- tm = 55h: tiempo mediano, corresponde al paso del 50% del trazador.
- t90 = 111h: tiempo en que pasa el 90% del trazador.
- t10 = 23: tiempo en que pasa el 10% del trazador.
- Co = 2,397 mg/L: concentración inicial de trazador.
- Cp = 12.7348 mg/L: concentración máxima a la salida.

$t_i/t_o = 0.22$	R < 0.3 indica cortocircuitos. R = 1 para flujo en pistón. R = 0 para flujo mezclado.
$t_m/t_o = 1.20$	R < 1, indica cortocircuitos. R > 1 indica acumulaciones de la sustancia trazadora, las cuales abandonan lentamente alargando la rama descendente de la curva de concentración
$\lambda = t_p/t_o = 0.52$	R ≈ 0, indica el predominio de flujo mezclado. R ≈ 1 y $t_i/t_o > 0.5$, se puede afirmar que existe el predominio de flujo pistón.
$t_c/t_o = 0.50$	Para un reactor completamente mezclado esta relación es 0.693 ó mayor.
$t_{90}/t_o = 2.42$	En el caso de flujo a pistón se aproximará a la razón del tiempo de inyección $\Delta t_o/t_o$ y para el flujo mezclado será de orden 2.3.
$e = ((t_f - t_i) - (t_p - t_i))/t_o = 3.84$	Igual a 0 para flujo pistón Mayor a 2.3 para completamente mezclado

C. Modelo De Wolf y Resnick

El modelo propuesto por David Wolf y William Resnick (1963) da una primera aproximación al tipo de flujo, analizando los valores experimentales que toma β y ϵ en la ecuación que dependen de las características hidráulicas que se hayan encontrado predominantes para describir el comportamiento del reactor.

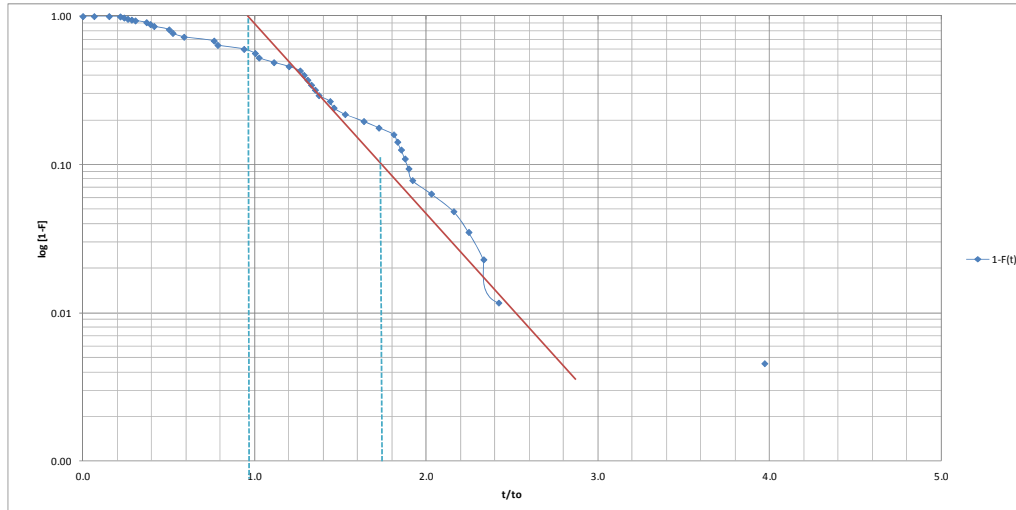


Figura 44. Modelo Wolf y Resnick aplicado a la prueba de trazador con rodamina WT

El modelo matemático permite cuantificar el porcentaje de flujo pistón (FPR), Mezcla completa (CSTR), y zonas muertas (M), que se presentan en la operación normal del prototipo a partir de parámetros como ϕ y $\tan \alpha$. De la Figura 44 se halló un valor de θ igual a 0.98 y una $\tan \alpha$ de 1.3158, resultado los porcentajes de FPR de 74.78%, CSTR de 25.23% y de zonas muertas de -31.0%. Los porcentajes cuantificados por medio de este modelo, revelan el predominio de FPR debido a la relación largo:ancho (1:3) que mantienen los prototipos.

5.1.2 Monitoreo de Parámetros

A. Temperatura

En la Tabla 14 se muestran las temperaturas mínimas y máximas de operación de los humedales, así como la clasificación según las condiciones del agua y el medio ambiente:

- Junio, Julio, Agosto, Septiembre, Abril, Mayo; se clasificaron como cálidos, con valores de temperatura altos, una temperatura promedio diaria 25°C y un rango de 10 a 48°C.
- Octubre, Febrero, Marzo; clasificados como templados, considerados como meses de transición entre las otras dos clasificaciones, la temperatura promedio fue 17°C y el rango de variación de 4 a 33°C.
- Noviembre, Diciembre, Enero; clasificados como fríos, con valores de temperatura bajos, la temperatura promedio fue 12°C y el rango de variación de -1 a 26°C.

Tabla 14. Temperatura ambiental y del agua de los humedales durante el tiempo de operación.

Clasificación	Cálidos			Templados	Fríos			Templados		Cálidos	
Días de operación	39	70	100	131	161	192	223	251	282	312	343
Temperatura (°C)	Junio-Julio	Agosto	Septiembre	Octubre	Noviembre	Diciembre	Enero	Febrero	Marzo	Abril	Mayo
Agua	24 - 35	24 - 32	21 - 29	15 - 24	8 - 20	7 - 17	8 - 18	9 - 20	10 - 27	16 - 30	17 - 32
Ambiente	20 - 48	20 - 45	19 - 41	11 - 33	3 - 28	-1 - 26	4 - 27	5 - 30	5 - 36	10 - 41	14 - 44

B. Potencial Oxido Reducción (Eh)

En las Figura 45, 46 y Tabla 15 se presenta el monitoreo del potencial oxido reducción (Eh). Durante los meses cálidos se presentaron condiciones oxidantes en un rango de 87 a 501mV el 85% del tiempo. Observándose 20, 19 y 13 (HA, HB, HC respectivamente) variaciones abruptas identificadas como incidencias de condiciones reductoras con valores negativos de hasta -513mV.

En los meses templados los tres prototipos presentaron condiciones oxidantes, en un rango de 161 a 516mV. Estas condiciones estuvieron presentes el 90% del tiempo en HA y HB, mientras HC presento solo valores oxidantes. Hubo hasta 5 incidencias de condiciones reductoras en HA y HB con valores de hasta -539mV.

En los meses fríos se presentaron solo condiciones oxidantes en un rango de 139 a 492mV para HB, HC. En HA se presentaron solo 2 incidencias de condiciones reductoras con valor negativo de hasta -161mV, en tiempos cortos (hasta 6h) y a horas del día en que las temperaturas eran más altas (10:00 a 13:00 h)

Durante los primeros 131 días de experimentación las condiciones reductoras se presentaron en periodos de tiempo cortos (de 1 a 44h máximo), en horas del día de mas altas temperaturas (12:00 a 21:00 h). En los siguientes días cálidos y templados de experimentación (del 251 a 343 días) se presentaron las mismas condiciones, pero por tiempos más extensos (hasta 242h) a cualquier hora del día. No obstante, las condiciones oxidantes fueron predominantes todo el tiempo experimental.

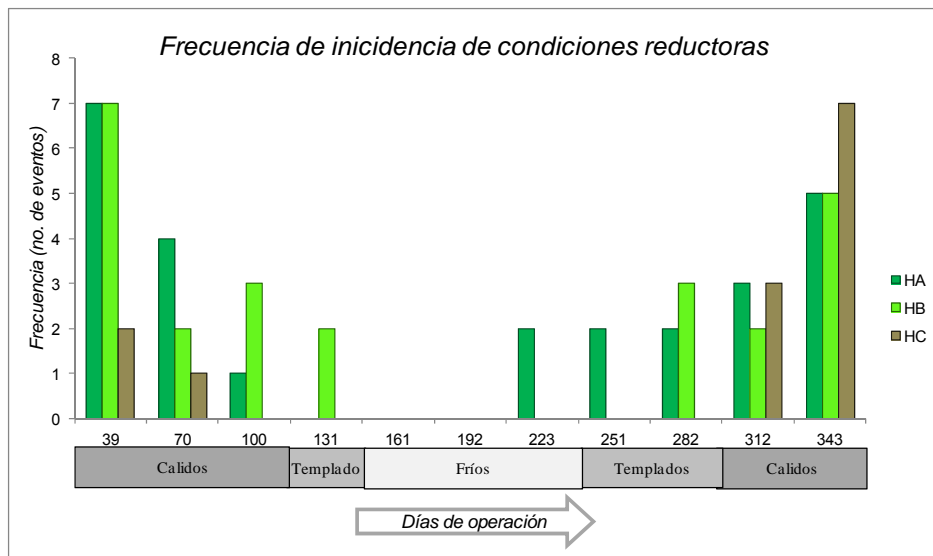


Figura 45. Frecuencia de condiciones reductoras en el mesocosmos de HA, HB y HC.

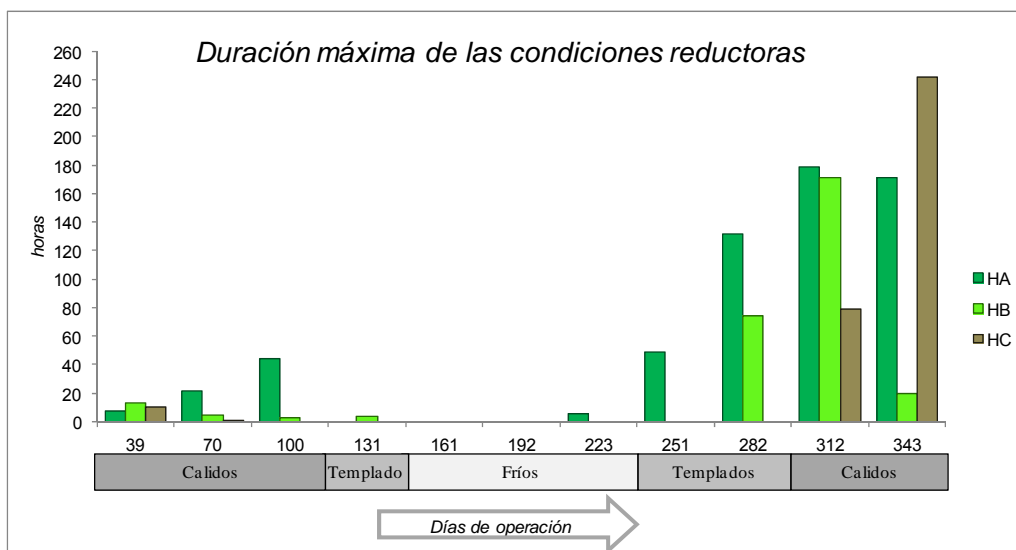


Figura 46. Horas de duración de las condiciones reductoras en HA, HB y HC.

Tabla 15. Rango de E_h (mV) en el mesocosmos de cada prototipo.

HUMEDAL	Monitoreo E_h (mV)		
	Cálidos	Templados	Fríos
HA	474 a -498	516 a -539	492 a -161
HB	493 a -513	485 a -491	480 a 45
HC	501 a -443	440 a 125	441 a 164

Comportamiento del E_h en función de la temperatura ambiente

El E_h en el sistema de humedales varió conforme a los cambios de temperatura, en cada estación definida. Se presentaron condiciones oxidantes la mayor parte del tiempo, sin embargo, se presentaron condiciones reductoras esporádicamente, principalmente asociadas con altas temperaturas diarias. La frecuencia de cambios abruptos de condiciones reductoras se incremento con la temperatura de cada estación (mayor para los meses cálidos).

A bajas temperaturas el crecimiento de las plantas es prácticamente nulo. Este hecho está asociado a muchos factores ambientales entre ellos la actividad microbiana en la rizósfera. Consecuentemente las tasas de crecimiento y metabolismo bacteriano (consumo de O_2) fueron menores en los meses fríos (Faulwetter, et al., 2009), teniendo un impacto directo en la frecuencia de condiciones reductoras.

Las condiciones redox en la rizósfera cambiaron rápidamente durante los meses cálidos (de 500 a -500 o viceversa) en plazos muy cortos, como resultado de la capacidad de las plantas de ventilar el suelo a través del aerénquima (Deng, et al., 2009; Faulwetter, et al., 2009; Li, et al., 2011; Lai, et al., 2012). Otros estudios reportaron cambios abruptos del potencial redox de 800 a -400mV (Dusek, et al., 2008) y de 500 a -400mV (Wießner, et al., 2005). Atribuyendo este comportamiento al efecto de las plantas y los microorganismos asociados en la rizósfera. El decrecimiento de los valores de E_h fue asociado al consumo de O_2 por los microorganismos en la mineralización de los exudados de las raíces (Dusek, et al., 2008). Los valores de E_h extremadamente bajos (hasta -500mV) que se registraron durante períodos cortos de tiempo, pueden ser asociados a periodos de actividad microbiana intensa (Dusek, et al., 2008).

El incremento en la duración de las condiciones reductoras que se presentó en los meses cálidos y templados al final del experimento se atribuye a: 1) el incremento de la

densidad de las raíces que era mayor de 3 veces más que al inicio, 2) el incremento de la materia orgánica debido a la acumulación de residuos vegetales. Como consecuencia de estos cambios en el mesocosmos, se asumió que la actividad bacteriana aumentó, consumiendo mayor cantidad de O_2 . Esto explica porque no se necesita llegar a las más altas temperaturas para que el O_2 consumido fuera mayor que el suministrado.

C. Oxígeno Disuelto (OD)

El oxígeno disuelto (OD) fue mas alto en la sección de entrada de los tres prototipos con respecto a la sección media. Observandose en la entrada mas fluctuaciones y un grado de sobre-saturación alto (sobrepasando por repetidas ocasiones los valores máximos establecidos por la ley de Henry para las diferentes temperaturas del agua). Los valores de OD registrados en la sección de entrada en mg/L fueron: de 0 a 20 para HA, de 1 a 13 para HB y de 5 a 17 para HC. En contraste la seccion media de los prototipos presento valores máximos puntuales de OD de 9, 7 y 8mg/L para HA, HB y HC respectivamente (Figura 47, Figura 48 y Figura 49).

La sobresaturación de OD a la entrada de los humedales se atribuye al crecimiento excesivo de las raíces de las plantas (en HA, HB), y en HC al rebosamiento de algas en esa sección. Así pues las plantas y algas oxigenaron el agua de la sección de entrada. Por lo tanto las posibles fuentes de O_2 en un sistema acuático provienen de la fotosíntesis (O_2 liberado por organismos fotosintéticos, a consecuencia de la fotoasimilación del carbono), y transferencia de la planta (liberación de O_2 presente en el aerénquima) (Fernández, et al., 2004; Goyenola, 2007; CAL USEPA, 2012; D'Autilia, et al., 2004).

El déficit de OD que se tuvo en la sección media de los humedales fue debido a las grandes cantidades de O_2 que se consumieron por los microorganismos en proceso de mineralización de exudados (CAL USEPA, 2012).

Debido a que las mediciones de OD fueron exclusivamente en primavera, no se pudo observar la influencia de la variación estacional en el OD del sistema. Otros autores mencionan que es significativo considerar este aspecto (D'Autilia, et al., 2004; Goyenola, 2007; Faulwetter, et al., 2009).

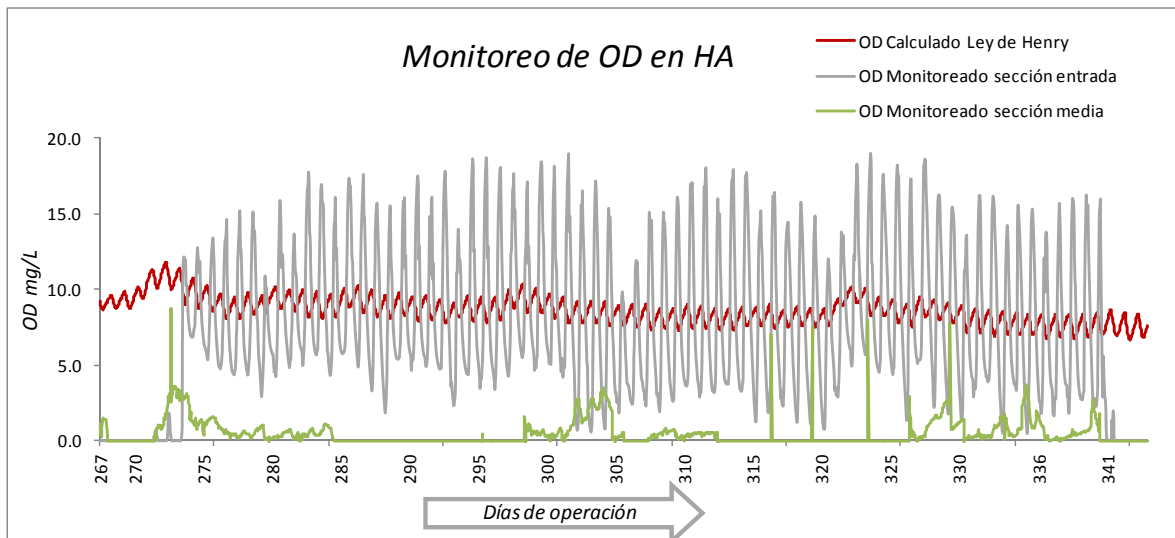


Figura 47. Concentración de oxígeno disuelto en las secciones de entrada y parte media de HA.

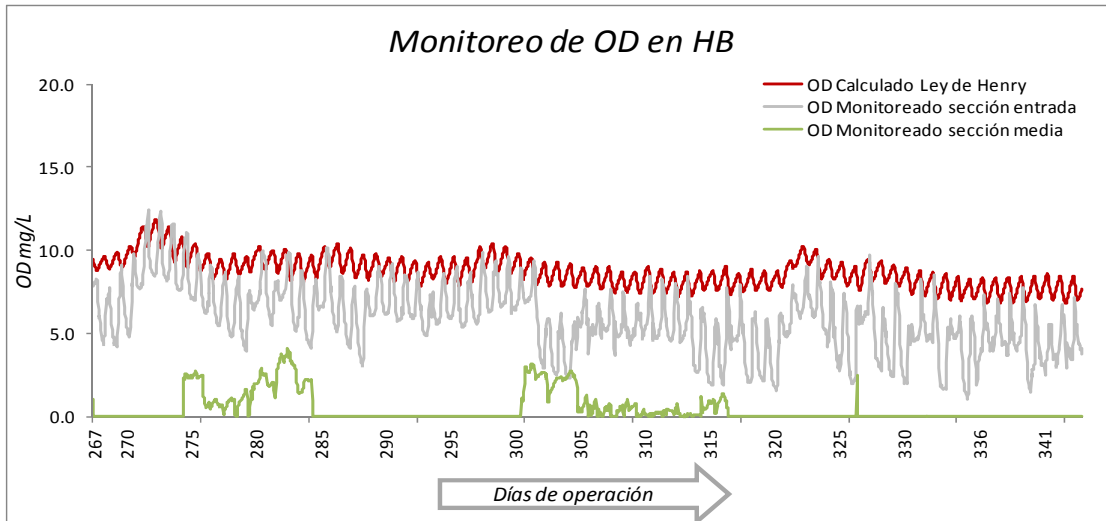


Figura 48. Concentración de oxígeno disuelto en las secciones de entrada y parte media de HB.

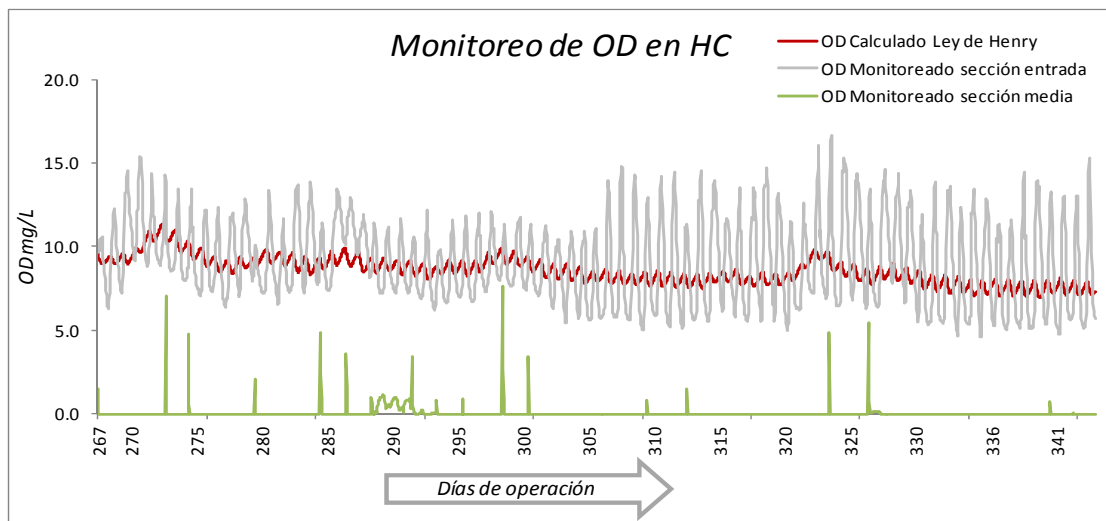


Figura 49. Concentración de oxígeno disuelto en las secciones de entrada y parte media de HC.

D. pH

Los valores de pH durante el experimento estuvieron en un rango de 7.0 a 8.0 en HA y HB, a diferencia HC que registro valores mas altos, de 8.0 a 8.5 (Tabla 16). Un análisis de varianza (ANOVA) mostró que el pH en HA y HB en la sección de entrada es significativamente diferente (nivel de confianza adoptado $p < 0.05$) al pH de la sección media; entre las secciones media y salida no se encontraron diferencias significativas ($p > 0.05$) a las diferentes profundidades de monitoreo. En HC no hubo diferencias significativas ($p > 0.05$) del pH a las diferentes profundidades de monitoreo, sin embargo, la sección se mostraron diferencias significativas ($p < 0.05$) entre las secciones (entrada, media y salida), mostrando un decrecimiento en los valores de pH de HC (Figura 50).

Una correlación de Pearson mostró una alta correlación ($R^2 > 0.7$) entre el pH a las diferentes profundidades de los pozos de monitoreo. El pH de los pozos de la entrada se correlacionaron moderadamente con los de la sección media y salida ($0.4 < R^2 < 0.7$). El pH de los pozos de la sección media con los de salida se correlacionaron altamente ($R^2 > 0.7$). Lo anterior indicó que la variación del pH en uno de los pozos de muestreo, significaría una variación en el resto de los pozos.

Zurita et al., obtuvo resultados similares, valores de pH de 7.2 a 8.1 para los humedales plantados y valores de 8.1 a 8.5 para el no plantado, argumentando que la disminución del pH en los sistemas plantados probablemente era resultado de la liberación de ácidos orgánicos de la descomposición de las raíces y oxidación de sulfuro (proporciona O₂ a la rizósfera) (Zurita, et al., 2012).

Tabla 16. Valores de pH en los pozos de monitoreo.

Humedal/ Sección	Entrada		Medio		Salida	
	20cm	30cm	20cm	30cm	20cm	30cm
HA	7.9 ± 0.3	7.9 ± 0.3	7.3 ± 0.4	7.4 ± 0.30	7.2 ± 0.4	7.3 ± 0.3
HB	7.9 ± 0.3	7.9 ± 0.3	7.5 ± 0.3	7.6 ± 0.3	7.4 ± 0.3	7.5 ± 0.3
HC	8.3 ± 0.3	8.3 ± 0.2	8.1 ± 0.3	8.0 ± 0.3	7.9 ± 0.2	7.9 ± 0.2

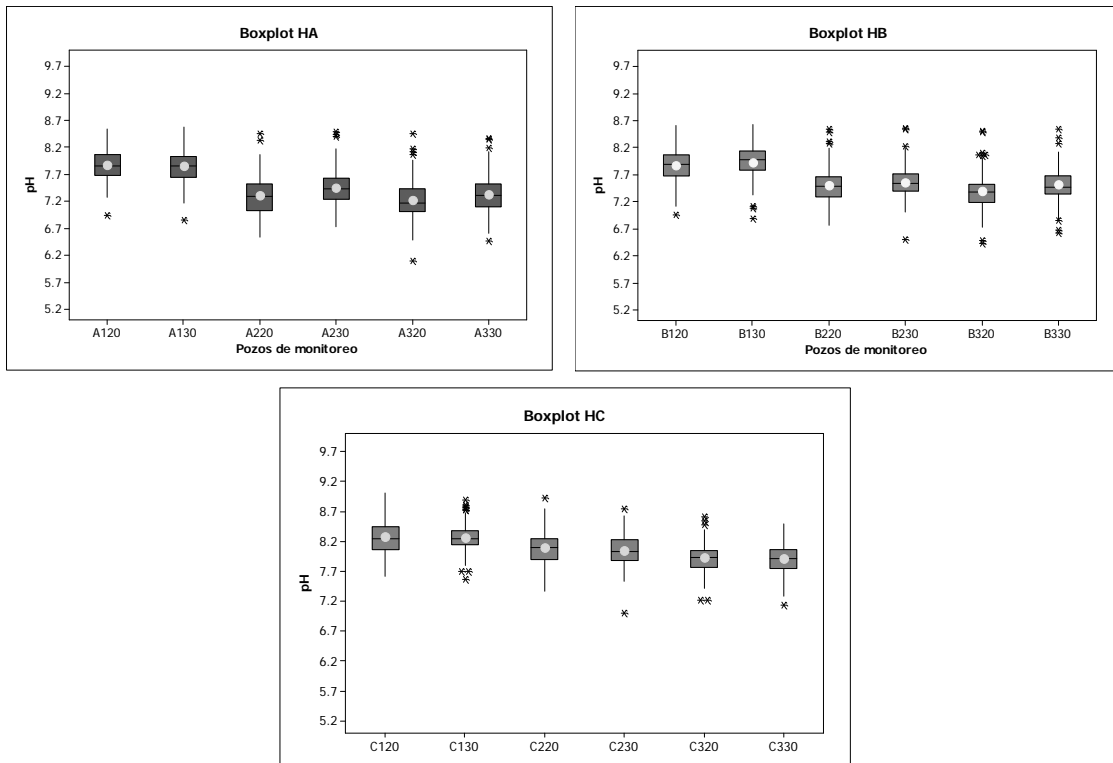


Figura 50. Diagramas de caja de HA, HB y HC del análisis de varianza de los valores del pH según los pozos de monitoreo.

E. Conductividad

Los resultados del monitoreo de la conductividad dentro de los prototipos de humedales construidos (HA, HB, HC) durante el periodo experimental se muestran en la Figura 51. Se observa que la conductividad en los prototipos plantados fue mayor que la del prototipo sin plantar durante todo el experimento. Además se observa un efecto en el cambio estacional sobre la magnitud de este parámetro, incrementando en época cálida y disminuyendo en época fría.

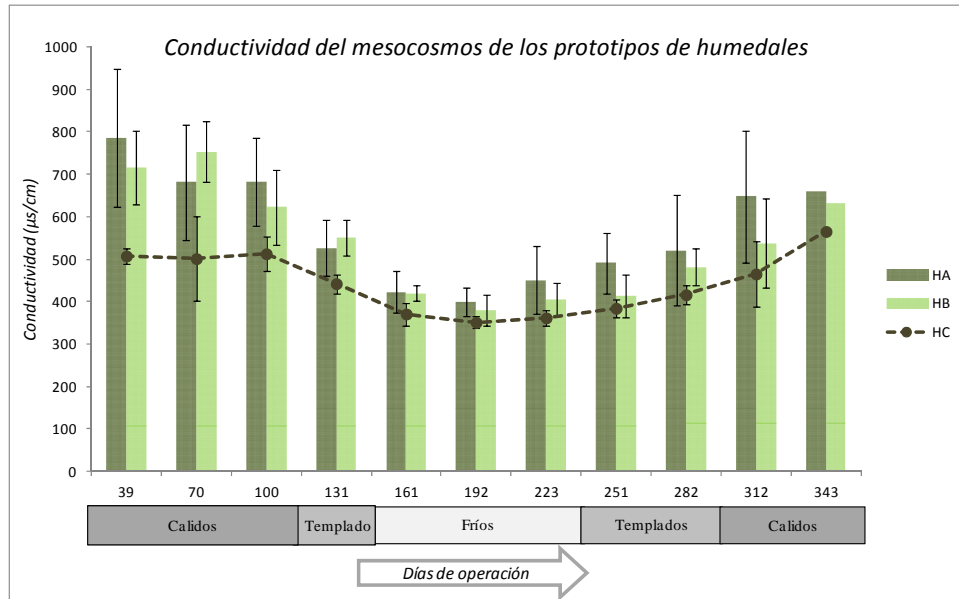


Figura 51. Conductividad media en el mesocosmos de los prototipos de humedales construidos HA, HB, HC.

F. Intensidad de luz

La Figura 52 muestra los valores máximos de intensidad luminosa registrados en el interior del invernadero durante el periodo experimental. Los meses cálidos presentaron valores de intensidad de luz muy arriba de los valores presentados en los meses fríos. Este factor interviene en la activación de la fotosíntesis de las plantas, exhibiéndose mayor efecto de la luz sobre el crecimiento vegetal y microbiano durante los meses cálidos.

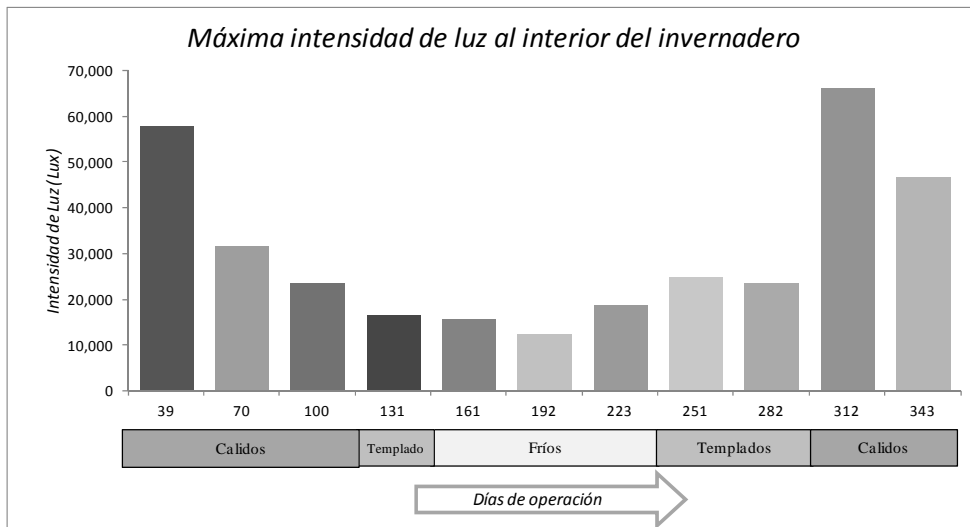


Figura 52. Máximo nivel de intensidad de luz registrado al interior del invernadero durante el periodo experimental.

En la fotosíntesis, las plantas convierten la energía luminosa en energía química, necesaria para su crecimiento. Como efectos indirectos de la luz, a mayor intensidad, se modifican las condiciones de temperatura y el ritmo transpiratorio (Lallana & Lallana, 2001).

G. Altura de plantas

Aunque la altura de plantas se estuvo midiendo semanalmente, su análisis no represento un resultado sustantivo, debido a que estas especies tienden a secarse de la extremidad superior conforme van creciendo (sobre todo cuando están muy largas). Provocando una falta de evidencia numérica de su crecimiento.

Sin embargo el crecimiento fue evidente en ambas especies. Individuos de *E. macrostachya* incrementaron su altura hasta un 230% (de 84 a 193cm) en 8 semanas, un 270% (de 83cm a 223cm) en 4 semanas y un 320% (de 75 a 241cm) en 15 semanas. Individuos de *S. americanus* incrementaron su altura un 360% (de 42 a 150cm) 16 semanas 430%(de 35 a 150) en 20 semanas 240% (de 70 a 170cm) en 18 semanas, 380% (de 41 a 154cm) en 4 semanas.

H. Retención de Arsénico

En la Figura 53 se expone la concentración de As en el influente del sistema y las concentraciones de As en el efluente de HA, HB y HC. Solo al inicio de operación HC tuvo concentraciones de As por debajo del nivel máximo permisible (NMP) (NOM 127 SSA1-1994, 1994). HA y HB conservaron concentraciones de As menores que HC, estas por debajo del NMP hasta el día 164. A partir de esa fecha, el sustrato de los prototipos empezó a evidenciar cierto grado de saturación. A pesar de la saturación del sustrato en los tres humedales, HA y HB continuaron removiendo más As que HC.

La masa total de As suministrada fueron 1483mg de As a cada prototipo y la retención de As total en HA, HB y HC durante todo el período de operación (343 días) fueron 362, 457 y 1,006mg respectivamente (Figura 54).

La retención de As durante los primeros 178 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 solo del 59% (Figura 54). Notándose que la remoción de As en el humedal sin plantas (HC) tendió a disminuir más rápido que en los plantados (HA, HB) (Lizama, et al., 2012).

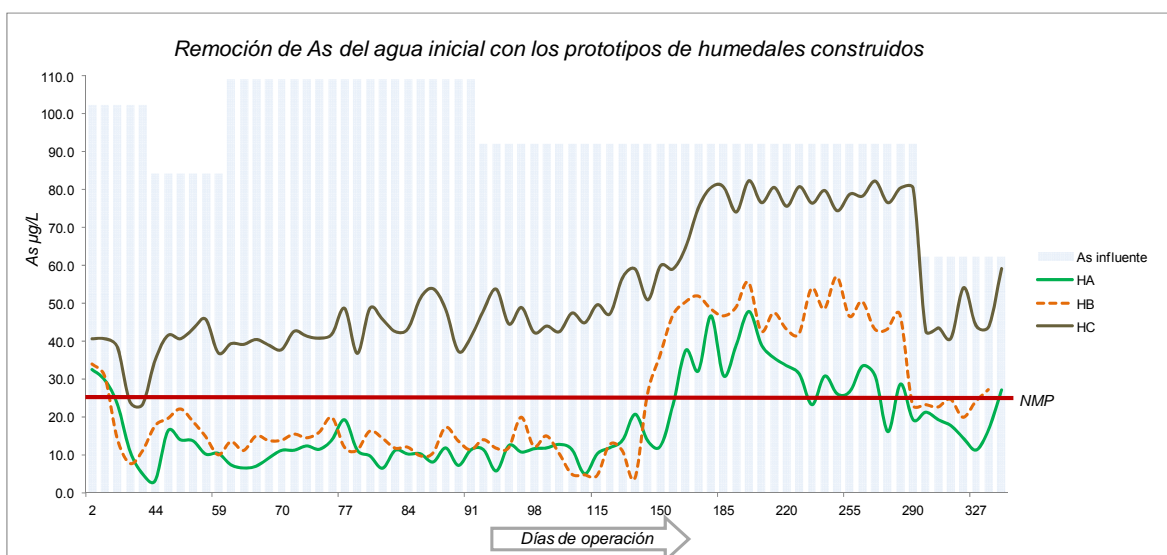


Figura 53. Remoción de As del agua de alimentación del sistema efectuada por los prototipos de humedales construidos.

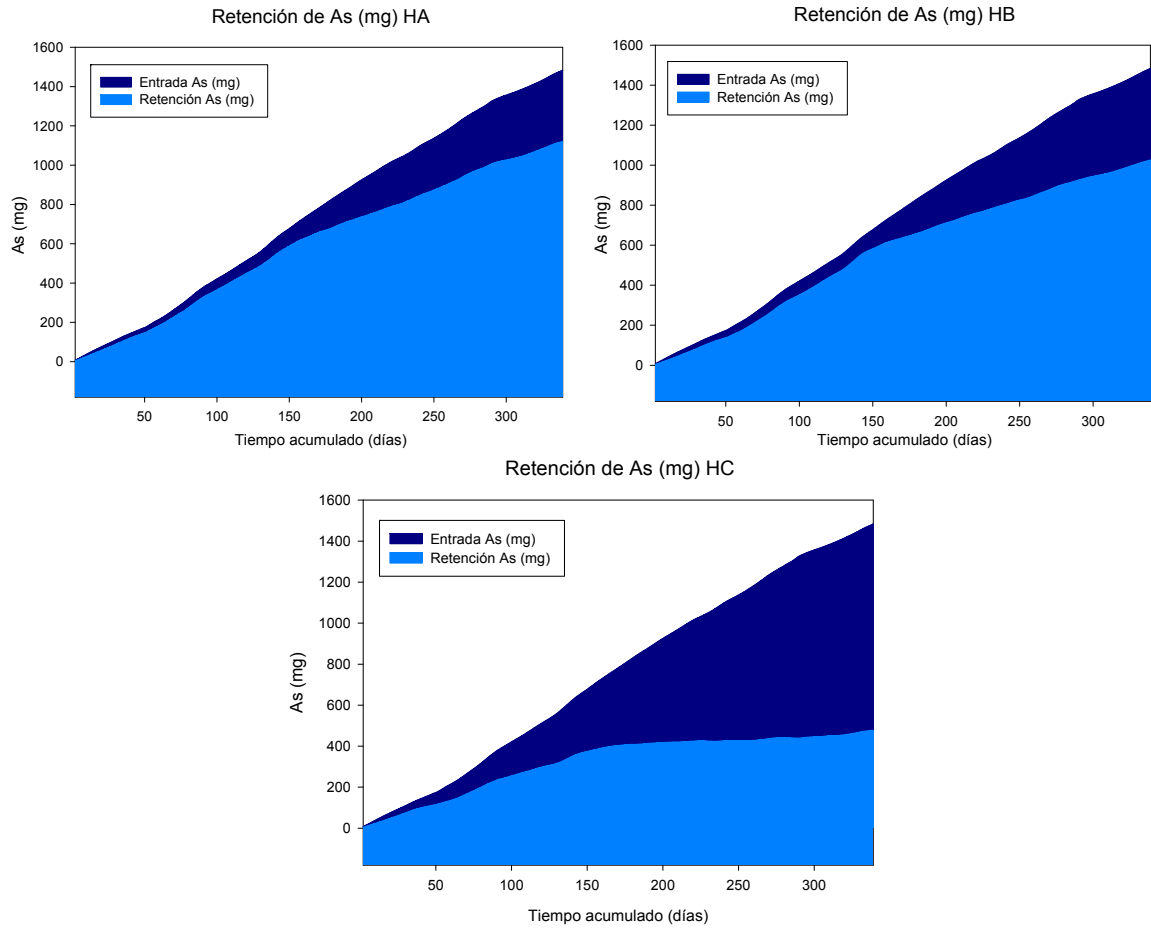


Figura 54. Masa de As suministrada y acumulada en los prototipos.

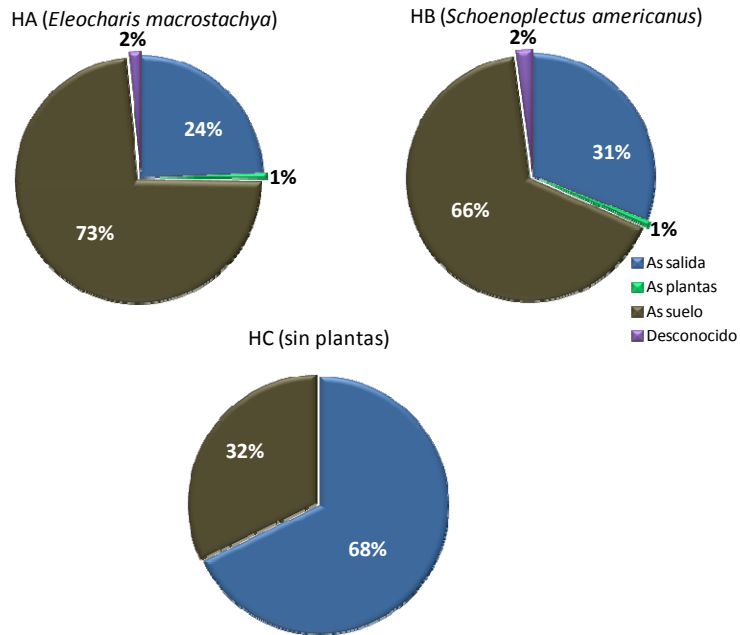


Figura 55. Balance de masa de la masa total de As de entrada de los prototipos de humedales construidos.

En HA y HB el porcentaje de retención de As disminuyó al final del experimento a 76% retenido (suelo 1086mg As – 12mg As plantas) y 69% (suelo 985mg As – 11mg As plantas) respectivamente y en HC la retención de As fue de solo 35% (suelo 477mg As). Siendo el medio poroso la principal fuente de captura de As en los mesocosmos (Ye, et al., 2003). El porcentaje de retención de las plantas en los dos prototipos plantados fue de solo el 1% (Figura 55). De la retención de As en las plantas se evidenció que la mayor parte fue retenido en la raíz (11.76mg HA – 10.18mg HB) y en menor medida en la parte aérea (0.15mg HA – 0.45mg HB) (Figura 56).

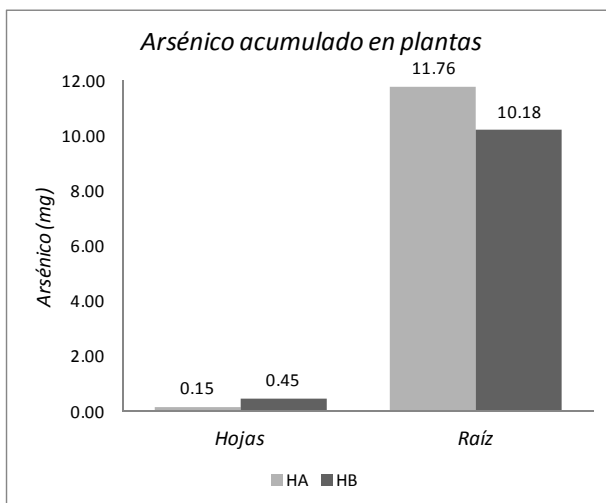


Figura 56. Masa de As retenida por *Eleocharis macrostachya* (HA) y *Schoenoplectus americanus* (HB).

Al final del experimento la inmovilización de As en los humedales plantados fue mayor que en el no plantado en un 41 a 32%, porcentaje superior al reportado por otros autores que obtuvieron 15% (Rahman, et al., 2011) y 20% (Zurita, et al., 2012) mas de retención de As en los humedales plantados. De acuerdo a estos resultados, la actividad de la raíz de las plantas, contribuye a una inmovilización potencialmente fuerte de As en los humedales con plantas (Rahman, et al., 2011). Ya que la actividad de su raíz altera las condiciones químicas del medio poroso, fomentando la transformación y fijación de metales (Ye, et al., 2003). Por lo tanto, las plantas juegan un papel importante en la inmovilización y retención del As en el medio poroso (Faulwetter, et al., 2009).

Aunque el sustrato y las plantas tienen cada una por separado la capacidad de retener As, 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).

El cálculo de los factores de traslocación (FT) y bioacumulación (FB) de las plantas *E. macrostachya* y *S. americanus* se realizó de la siguiente manera:

- *E. macrostachya* (HA)

$C_{As\text{ influyente}} = 1483,000\mu\text{g}$
 $C_{media\text{ As planta}} = 5171\mu\text{g}$
 $C_{media\text{ As parte aérea}} = 12\mu\text{g}$
 $C_{media\text{ As raíz}} = 5159\mu\text{g}$

$$FB_{E.macrostachya} = \frac{C_{cosecha}}{C_{matriz}} \times 100 = \frac{5171\mu\text{g}}{1483,000\mu\text{g}} \times 100 = 0.3\%$$

$$FT_{E.macrostachya} = \frac{C_{parte\ aerea}}{C_{raíz}} \times 100 = \frac{12\mu g}{5159\mu g} = 0.2\%$$

- *S. americanus* (HB)

$C_{As\ influente} = 1483,000\mu g$

$C_{media\ As\ planta} = 9743\mu g$

$C_{media\ As\ parte\ aerea} = 101\mu g$

$C_{media\ As\ raíz} = 9641g$

$$FB_{S.americanus} = \frac{C_{cosecha}}{C_{matriz}} \times 100 = \frac{9743\mu g}{1483,000\mu g} \times 100 = 0.7\%$$

$$FT_{S.americanus} = \frac{C_{parte\ aerea}}{C_{raíz}} \times 100 = \frac{101\mu g}{9641\mu g} = 1.0\%$$

FT y FB resultaron muy bajos demostrando que el comportamiento de estas especies difiere de las especies fitoextractoras y/o hiperacumuladoras. Resultando un factor positivo de estas especies, pues el riesgo de que el As se incorpore a la cadena trófica por consumo animal es mínimo. Las plantas actuaron como rizofiltradoras pues las raíces acumularon más As que las partes aéreas (Marchand, et al., 2010; Rahman, et al., 2011; Nakwanit, et al., 2011; Olmos-Márquez, 2011).

Aunque los porcentajes de FT y FB fueron mayores en la especie *S. americanus* (HB), el humedal HA que contenía la especie *E. macrostachya* removió mayor cantidad de As del agua. Coincidiendo este resultado con estudios previos realizados por el mismo grupo de investigación a nivel laboratorio y en macetas (Olmos-Márquez, 2011; Flores-Tavizón, et al., 2003; Nuñez-Montoya, et al., 2007).

Otras plantas *Pteris vittata* L. (Natarajana, et al., 2011), *Zantedeschia aethiopica* y *Anemopsis californica* (Zurita, et al., 2012) han sido reportadas eficientes para la remoción de As del agua de consumo humano, utilizando humedales construidos de flujo subsuperficial alimentados por lotes.

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 como la transformación a estados menos tóxicos o móviles) (Lizama, et al., 2012; Ye, et al., 2003).

1. Elementos traza

Las concentraciones iniciales de elementos traza disminuyeron considerablemente al final del experimento. La reducción de Ca, S, Na, Mn y Si fue mayor en los humedales plantados que en el sin plantar, siendo HA el que evidenció mayor disminución de estos elementos.

Lo anterior se considera debido a que estos elementos pudieron haber formado precipitados insolubles con As y/o otros elementos durante el periodo experimental, como carbonatos, bicarbonatos, sulfuros y oxihidróxidos, por procesos químicos o debido a una alta actividad microbiana en los sedimentos (Ye, et al., 2003). En ambientes oxidantes la precipitación del As^{5+} con Ca, Mg, Mn, Al y Fe^{3+} puede ocurrir (Lizama, et al., 2011) y bajo ambientes reductores en presencia de S y Fe, As^{3+} puede formar compuestos insolubles de sulfuro y Fe (Marchand, et al., 2010).

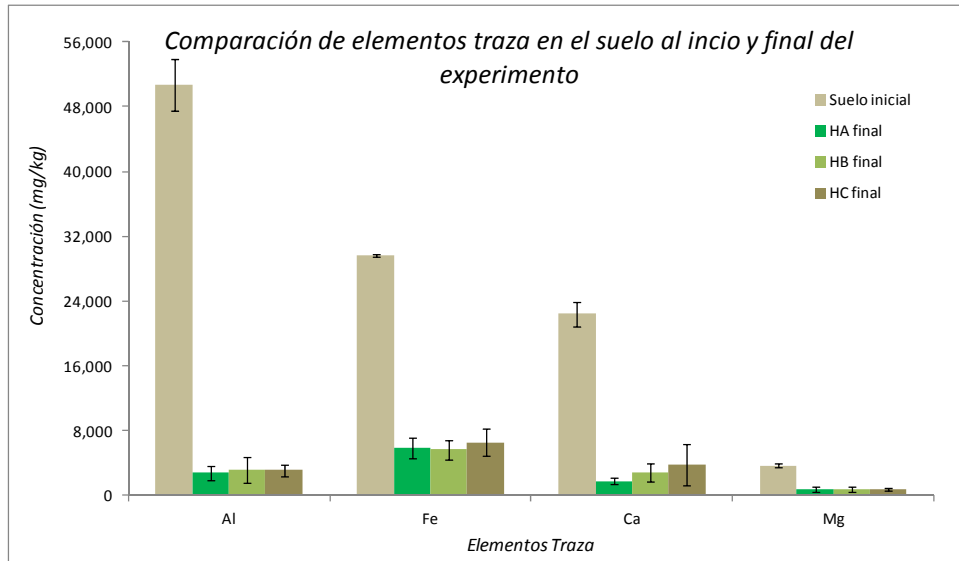


Figura 57. Comparación de la concentración de Al, Fe, Ca, Mg en el suelo al inicio y final del experimento.

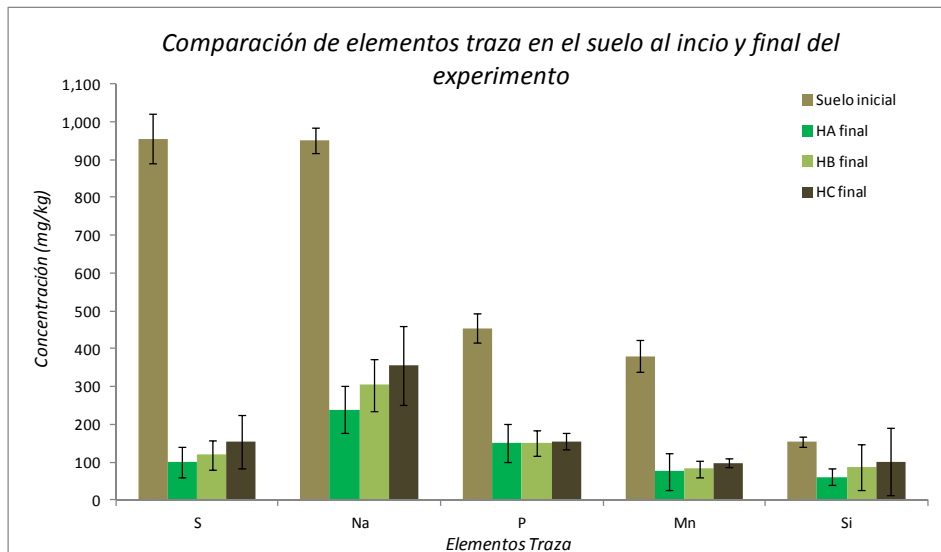


Figura 58. Comparación de la concentración de S, Na, P, Mn, Si en el suelo al inicio y final del experimento.

5.1.3 Mecanismos: análisis general del sistema

La especiación de As es relevante en los mecanismos de absorción y traslocación de las plantas, existe evidencia bibliográfica para afirmar que el arsenato (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 As se trasloca a la parte aérea y cómo ocurre dicho proceso. Mientras que el As^{+5} y el fosfato son similares, el As^{+5} y As^{+3} no lo son, por tanto, sus mecanismos de captación pueden diferir (Lizama, et al., 2011).

En este estudio HA y HB mantuvieron condiciones oxidantes el 80, 90% y 100% (meses cálidos, templados, fríos) del tiempo de operación variando según las condiciones del clima (aumentando el Eh con la disminución de la temperatura), los valores de pH fueron inferiores a 8, indicando que termodinámicamente la especie predominante era $HAsO_4^{2-}$. Bajo estas circunstancias se asume que el As se retuvo en el mesocosmos de

HA y HB por coprecipitación/absorción de oxihidróxidos de Fe^{3+} y Mn^{5+} (a $pH \geq 6.5$ y $Eh > 0$), ya que el incremento del Eh aumenta la afinidad de los óxidos con el As (Cohen, 2006; Bauer, et al., 2008; Singhakant, et al., 2009; Mkandawire, et al., 2009; Marchand, et al., 2010; Rahman, et al., 2011; Frohne, et al., 2011; Handley, et al., 2013).

Bajo condiciones reductoras, presentes en los meses cálidos y templados en HA y HB, los valores de pH se mantuvieron inferiores a 8. De acuerdo al diagrama termodinámico a especie predominante era H_3AsO_3 . Debido a que el As^{3+} tiene el potencial de ser absorbido por hidróxidos de Fe, de manera similar o incluso mayor que la de As^{5+} a pH neutro o incluso ligeramente cercano al alcalino (Handley, et al., 2013), este pudo ser retenido por este mecanismo bajo condiciones de ausencia o baja cantidad de oxígeno. Además se registraron condiciones similares a las óptimas para el desarrollo de las bacterias sulfato-reductoras ($Eh < -100$ mV, $8 > pH > 5.5$ y $28^\circ C < T < 32^\circ C$) (Marchand, et al., 2010; Cohen, 2006; Lizama, et al., 2011). Por tal se asumió que dichas bacterias tuvieron un importante rol reduciendo As^{5+} y sulfato a As^{3+} y sulfuro resultando la precipitación de As_2S_3 . Tomando en cuenta que la máxima adsorción de As^{3+} se produce a $pH < 8$ (Lillo, 2008). Fundamentando teóricamente la presencia de SRB en el mesocosmos de estos humedales.

Aunque las SRB son obligadamente anaerobias (Cohen, 2006) la crítica concentración de OD por debajo de la cual la reducción de sulfato puede ocurrir es entre 0.1-1mg/L (Lizama, et al., 2011). Dichos microorganismos pueden sobrevivir temporalmente a la exposición de O_2 y volver a activarse en condiciones anaeróbicas (Faulwetter, et al., 2009; Lizama, et al., 2011). Aunque en este trabajo no se determinó la presencia de microorganismos, su existencia es altamente factible, lo cual explica que los cambios abruptos de variación del Eh , no mostraron efectos en la retención del As en HA y HB.

El prototipo HC (sin plantar) presentó un pH mayor a 8 y en ocasiones mayor a 8.5. La presencia de condiciones reductoras fue en menor frecuencia, y a pesar que en ambos estados de oxidación las especies de As presentes en HC fueron teóricamente las mismas que en los otros sistemas (HA y HB). Sin embargo, los valores de pH fueron mayores, debido a la ausencia de plantas que, con su actividad metabólica en conjunto con la actividad bacteriana asociada, disminuyen ligeramente el pH en el medio e incrementan la capacidad de retención de As en el mesocosmos. La menor capacidad de retención de As en HC se atribuye al pH alcalino predominante en el mesocosmos ($pH > 8.5$). En estas condiciones teóricamente se promueve la desorción del As por la carga negativa de la superficie del mineral (Lillo, 2008; Frohne, et al., 2011).

5.2 Simulación de la Remoción de As con Humedales Construidos con el Modelo RCB-ARSENIC (Modelo Matemático)

5.2.1 Caracterización hidráulica del humedal con RCB- ARSENIC

En la Tabla 17 se muestra la comparación de los datos experimentales de la prueba de trazadores y la comparación de estos con los obtenidos de diversas simulaciones con el RCB-ARSENIC. A fin de encontrar la corrida que representara de manera más cercana las condiciones hidráulicas del humedal, se estuvieron realizando cambios en la dispersividad longitudinal (α_L) y trasversal (α_T). Sin embargo, solo se logró coincidir con la varianza adimensional experimental (σ_{θ}^2) a valores de α_L muy altos ($\alpha_L > 0.6$, Tabla 17). Esto no resultaba viable debido a que la longitud de los prototipos es de 1.5m y tener una dispersividad longitudinal de un fluido a mayor de 0.6m no era correcto, además la curva de la salida del trazador simulada no se asemejaba a la experimental (Figura 59, Mod 11).

Entre más pequeños eran los valores de αL mas se asemejaban las curvas simuladas con la experimental (Figura 59, Tabla 17). Entonces, se considero una curva semejante en forma y porcentaje de recuperación similar a la experimental. Todo lo anterior, debido a que un trazador experimental pasando por un medio granular, es complicado que tenga el comportamiento de un modelo, el cual representa de manera eficaz la salida del trazador sin ningún obstáculo que le retrase su salida.

Por lo tanto se considero utilizar la αL de 0.17 y la αT de 0.002 (Mod 27) en la simulación de la retención de As.

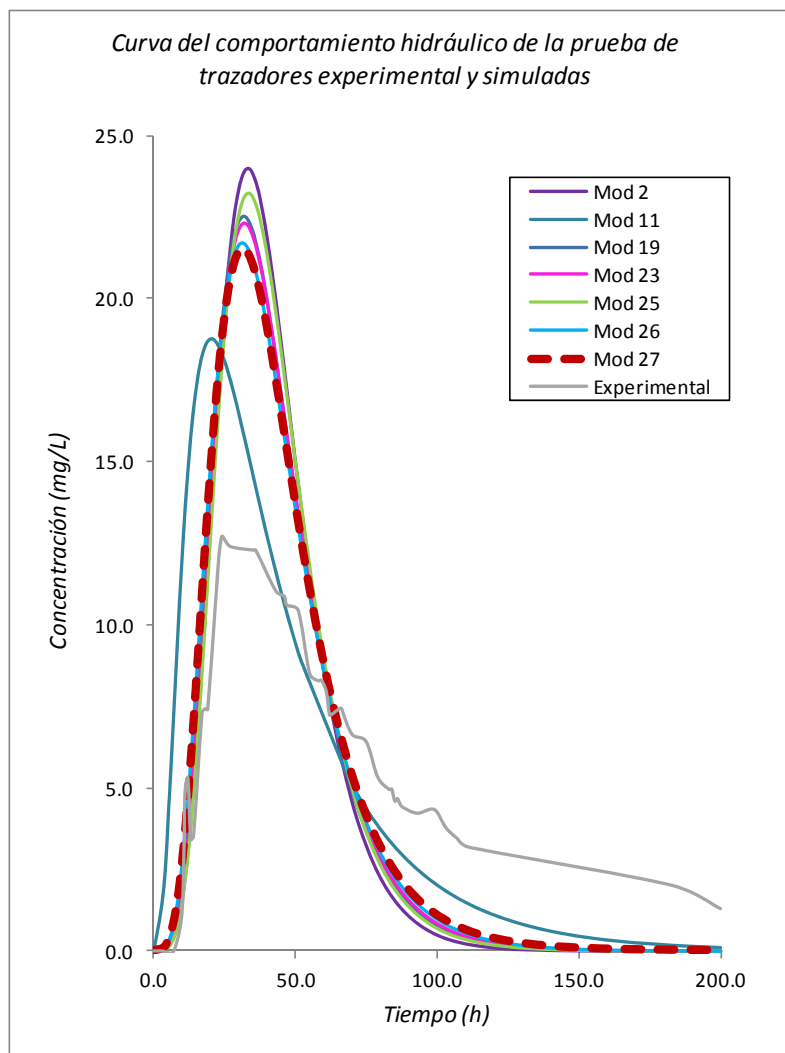


Figura 59. Representación gráfica de las curvas simuladas más representativas contra la experimental.

Tabla 17. Comparativo de las simulaciones realizadas con RCB-ARSENIC de la prueba de trazadores contra la experimental.

Curva	α_L	α_T	$k \text{ (m}^2\text{)}$	% Recuperación	TRHR	σ^2_θ
Experimental	NA	NA	NA	87.6	76.8	0.5264
Mod 1	0.11	0.0085	1.2×10^{-10}	86.8	41.8	0.1808
Mod 2	0.12	0.010	1.2×10^{-10}	87.1	41.3	0.1808
Mod 3	0.30	0.010	1.2×10^{-10}	87.0	41.7	0.3406
Mod 4	0.30	0.007	1.2×10^{-10}	87.1	42.0	0.3410
Mod 5	0.30	0.002	1.2×10^{-10}	88.1	43.3	0.3497
Mod 6	0.40	0.002	1.2×10^{-10}	88.1	43.1	0.4057
Mod 7	0.40	0.001	1.2×10^{-10}	88.9	43.9	0.4142
Mod 8	0.60	0.001	1.2×10^{-10}	88.9	43.4	0.4929
Mod 9	0.60	0.0003	1.2×10^{-10}	90.0	44.3	0.5051
Mod 10	0.65	0.0003	1.2×10^{-10}	90.0	44.2	0.5195
Mod 11	0.67	0.0003	1.2×10^{-10}	90.0	44.1	0.5250
Mod 12	0.70	0.0003	1.2×10^{-10}	90.0	44.1	0.5329
Mod 13	0.70	0.500	1.2×10^{-10}	87.2	40.8	0.5230
Mod 14	0.30	0.001	1.2×10^{-10}	88.7	44.1	0.3597
Mod 15	0.65	0.0003	5×10^{-11}	90.8	44.6	0.5073
Mod 16	0.65	0.0003	5×10^{-11}	87.1	42.0	0.4767
Mod 17	0.40	0.250	1.2×10^{-10}	87.1	41.1	0.3982
Mod 18	0.40	0.320	1.2×10^{-10}	87.1	41.1	0.3979
Mod 19	0.15	0.120	1.2×10^{-10}	87.1	41.3	0.2105
Mod 20	0.60	0.500	1.2×10^{-10}	87.2	40.9	0.4890
Mod 21	0.60	0.550	1.2×10^{-10}	87.2	40.9	0.4890
Mod 22	0.15	0.010	1.2×10^{-10}	86.8	41.8	0.2191
Mod 23	0.15	0.005	1.2×10^{-10}	87.0	42.3	0.2239
Mod 24	0.12	0.022	1.2×10^{-10}	86.9	41.4	0.1860
Mod 25	0.12	0.004	1.2×10^{-10}	87.0	42.5	0.1974
Mod 26	0.17	0.004	1.2×10^{-10}	87.2	42.5	0.2442
Mod 27	0.17	0.002	1.2×10^{-10}	87.8	43.4	0.2533

5.2.2 Simulación de la remoción de As del agua

A. Fases 1 y 2: Precipitación + Adsorción del Medio Granular

Debido a que el sustrato era reutilizado de un experimento anterior, se hizo la consideración del valor de $X\text{-H}_2\text{AsO}_4$ de 6×10^{-06} , representando cierto grado de saturación. Los valores de As a la salida quedaron por debajo de los valores experimentales (HC) en todos los periodos (Figura 60). Debido a que no se conocía de manera precisa la saturación del suelo, se hicieron diferentes pruebas en los tres periodos incrementando la concentración de $X\text{-H}_2\text{AsO}_4$. Por lo que se graficó el valor de 6×10^{-06} hasta 9×10^{02} al cual el modelo convergía. Como resultado se obtuvo que a partir del valor de $X\text{-H}_2\text{AsO}_4$ de 7×10^{00} el valor de As a la salida no variaba aun incrementando $X\text{-H}_2\text{AsO}_4$, concluyendo por lo tanto que el valor más alto de $X\text{-H}_2\text{AsO}_4$ representativo de la máxima saturación del suelo era 7×10^{00} (Figura 61).

Comparando los valores experimentales (HC) con la simulación, los periodos 1 y 2 quedaron dentro del rango experimental, solo el periodo 3 quedo por debajo del mínimo experimental (Figura 62).

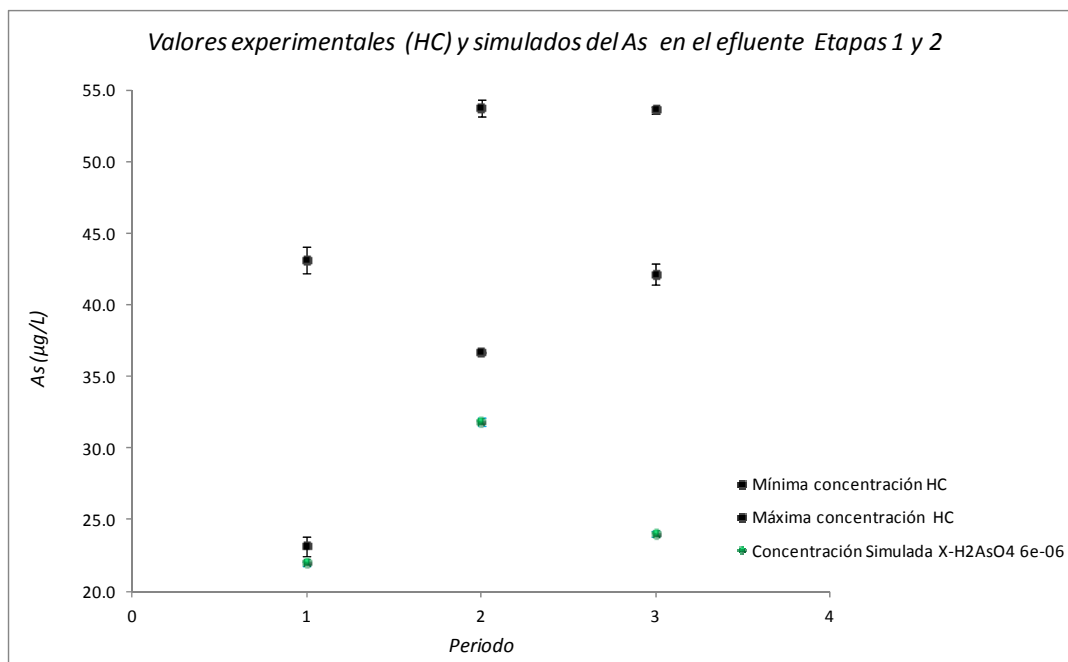


Figura 60. Rango de As a la salida del humedal sin plantas (experimental) comparado con los valores de As a la salida de los 3 periodos simulados, para las fases 1 y 2 con un valor de X-H₂AsO₄ de 6x10⁻⁰⁶.

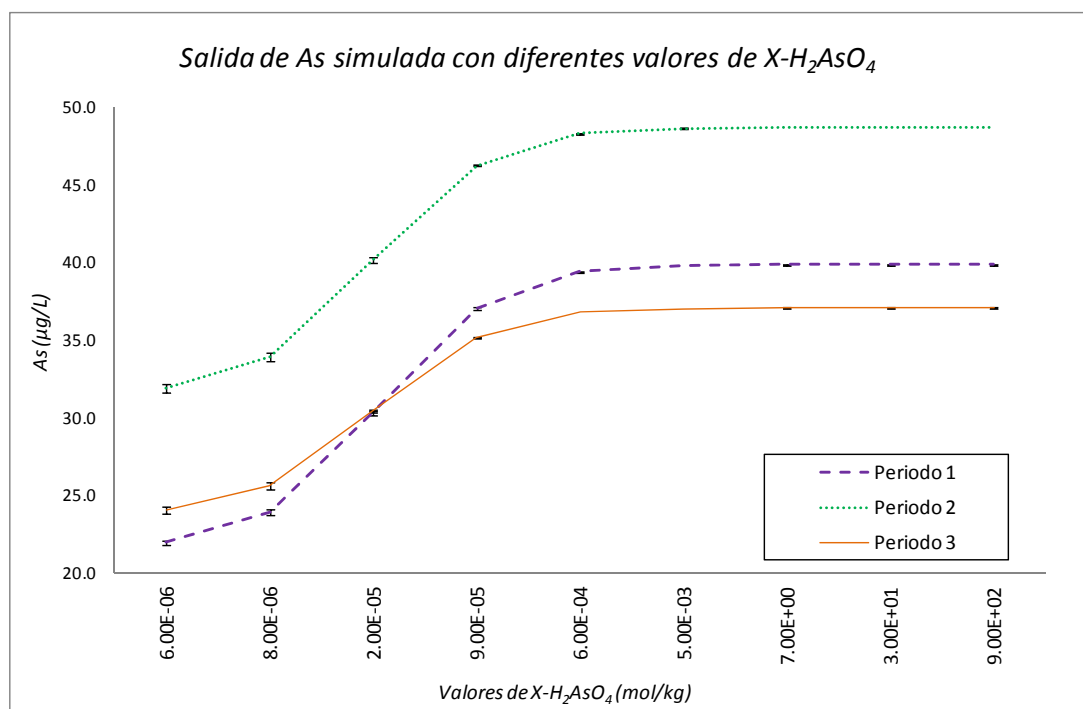


Figura 61. Salida de As simulada incrementando la concentración de X-H₂AsO₄.

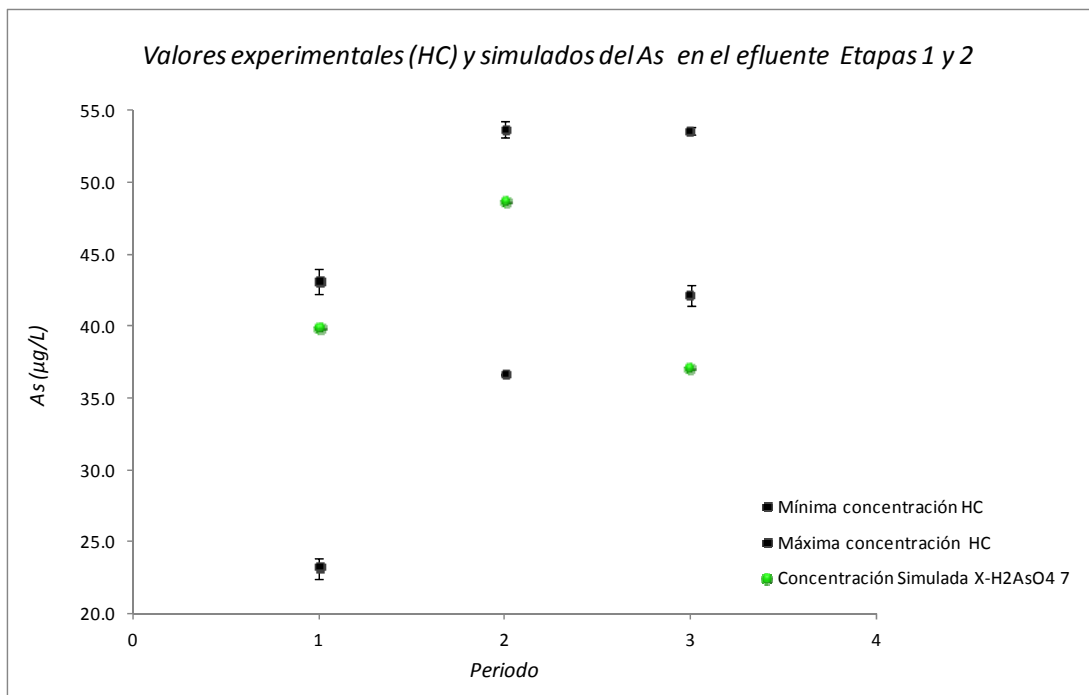


Figura 62. Valores experimentales comparados contra valores simulados con una concentración de X- H_2AsO_4 de 7×10^{00} .

B. Fase 3 y 4: Precipitación + adsorción del medio granular + uptake y estabilización de las plantas

Las fases 3 y 4 fueron simuladas igualmente con el valor de H_2AsO_4 de 7×10^{00} , considerando los factores de uptake y estabilización efectuados en el sistema por las plantas y comparando los valores de salida de As simulados con los valores experimentales del humedal plantado con *E. macrostachya* (HA), se obtuvo que los periodos 1 y 3 quedaron dentro del rango de concentraciones experimentales aunque muy cercanos al valor mínimo, y en el caso del periodo 2 quedó fuera del rango experimental pero muy cercano a este (Figura 63).

Comparando el balance de masa del periodo 3 con el balance de masa de HA a los 122 días de operación (Figura 64) se observa que tienen un porcentaje de retención similar (periodo 3: 95%, HA: 92%).

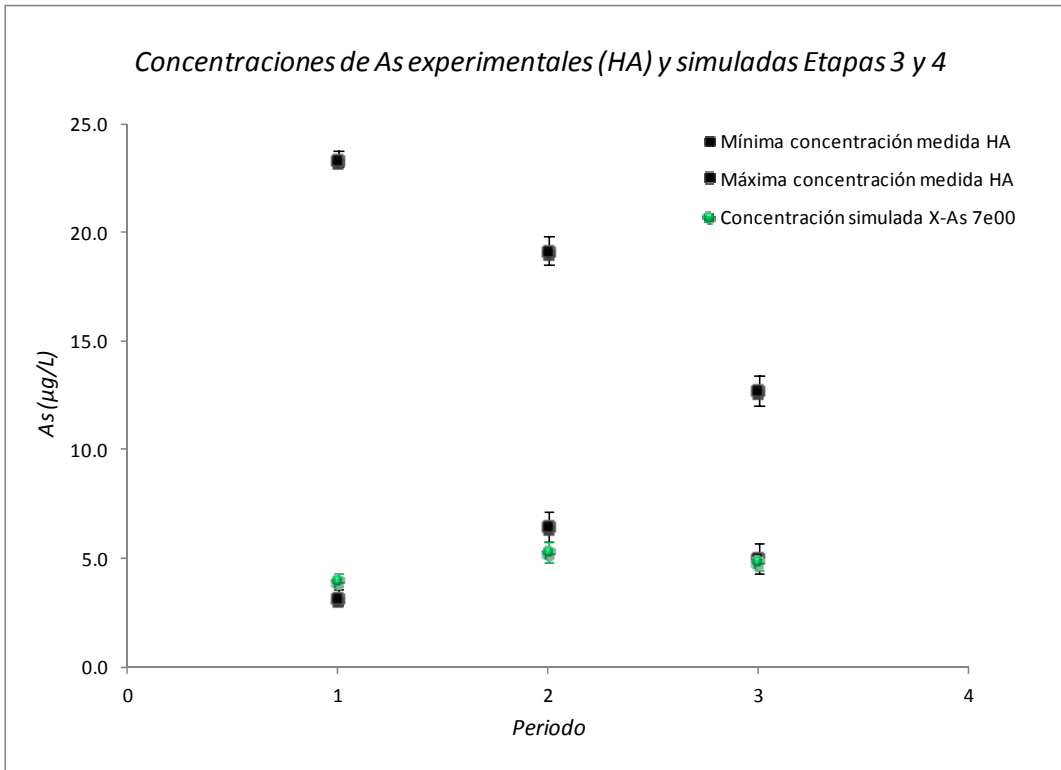


Figura 63. Concentraciones de As a la salida en HA comparadas con las concentraciones obtenidas con el modelo RCB-ARSENIC.

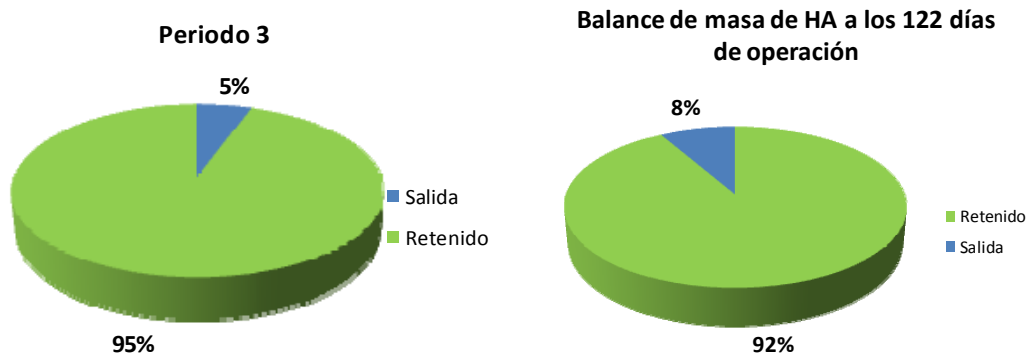


Figura 64. Balance de masa del As simulado con RCB-ARSENIC y balance de masa de HA a los 122 días de operación experimental (HA).

6. Conclusiones

Los prototipos de humedales construidos operaron con una eficiencia hidráulica satisfactoria y un flujo predominante tipo pistón.

Se evidenció una influencia directa de la variación estacional (que determina la temperatura del agua dentro de los humedales) sobre el Eh y el OD.

- Las condiciones oxidantes fueron predominantes en días fríos, y en días cálidos-templados, se tuvo la presencia intermitente de condiciones reducidas.

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

- Se atribuye al incremento de la capacidad del suelo para retener As por la presencia de las plantas.
- La especie *E. macrostachya* propicia mayor retención de As en los humedales construidos que la especie *S. americanus*. Ambas funcionan como plantas rizofiltradoras.
- La presencia de las plantas es un componente esencial para el funcionamiento del sistema.
- Sin embargo, la mayor retención del As en los humedales construidos fue en el medio poroso.

El modelo RCB ARSENIC es un modelo, que representa aceptablemente, las características hidráulicas y la retención de As en un humedal construido.

- Tiene como limitante, el no representar adecuadamente la retención de As, bajo condiciones de saturación del medio poroso.
- Resulta ser una herramienta útil para efectos de diseño y operación de un humedal construido para remoción de As del agua.

Los humedales construidos constituyen una alternativa efectiva para la remoción de As del agua.

- La validez del sistema puede ser modificada en función de la composición del medio poroso, la planta, las características del agua y forma de operación.
- El modelo calibrado del RCB-Arsenic es una herramienta útil para la predicción de la respuesta de un sistema de retención de As en un humedal construido de flujo sumergido.

7. Bibliografía

Abedin, M., Feldmann, J. & Meharg, A., 2002. Uptake Kinetics of Arsenic Species in Rice Plants. 128(1120-1128).

Ali, H., Khan, E. & Sajad, M., 2013. Phytoremediation of heavy metals—Concepts and applications. *Chemosphere*, Volumen 91, pp. 869-881.

Arroyave, D., González, M. & Gallego, M., 2005. *Evaluación del comportamiento hidráulico un reactor UASB utilizado para el tratamiento de aguas residuales*, Peru: s.n.

Arroyo, P., 2004. *La Biorremediación como Medida Correctora en los Impactos Ambientales de Agua Contaminada con Metales Pesados*. [En línea]

Available at: http://www.jornadastecnicas.com/docpdf/Agua_Paula_Arroyo.pdf

[Último acceso: 20 Junio 2010].

Bain, M. & Stevenson, N., 1999. *Aquatic Habitat Assessment. Common Methods*, Bethesda, Maryland, USA: American Fisheries Society.

Balasubramaniana, N., Kojimab, T. & Srinivasaka, C., 2009. Arsenic removal through electrocoagulation: Kinetic and statistical modeling. 155(76-82).

Barragne-Bigot, P. B.-B., 2004. *Contribución al estudio de cinco zonas contaminadas naturalmente por Arsénico en Nicaragua*. [En línea]

Available at: <http://www.bvsde.paho.org/bvsacd/arsenico/Nicaragua.pdf>

[Último acceso: 15 Septiembre 2011].

Bauer, M., Fulda, B. & Blodau, C., 2008. Groundwater derived arsenic in high carbonate wetland soils: Sources, sinks, and mobility. Volumen 401, pp. 109-120.

Bernal, M., Clemente, R., Vázquez, S. & Walker, D., 2007. *Aplicación de la fitorremediación a los suelos contaminados por metales pesados en Aznalcóllar*. [En línea]

Available at: <http://www.revistaecosistemas.net/articulo.asp?id=483>.

[Último acceso: 20 Diciembre 2005].

Bundschuh, J., García, M. & Birkle, P., 2006. *Rural Latin America: a forgotten part of the global groundwater arsenic problem.*, Ciudad de Mexico: s.n.

CAL USEPA, 2012. *Folleto informativo oxígeno disuelto*. [En línea].

Castro de Esparza, M., 2006. *Remoción de Arsénico en el agua para bebida y biorremediación de suelos*, Mexico City: s.n.

Celigüeta Lizarza, J., 2000. Método de los Elementos Finitos para Análisis Estructural.

CEPIS/OPS, 1992. *Análisis de flujos y factores que determinan los tiempos de retención*, Lima: s.n.

Cohen, R., 2006. Use of microbes for cost reduction of metal removal from metals and mining industry waste streams. *Journal of Cleaner Production*, Volumen 14, p. 1146e1157.

D'Autilia, R., Falcucci, M., Hull, V. & Parrella, L., 2004. Short time dissolved oxygen dynamics in shallow water ecosystems. 179(297–306).

Deng, H., Ye, Z. & Wong, M., 2009. Lead, zinc and iron (Fe²⁺) tolerances in wetland plants and relation to root anatomy and spatial pattern of ROL. *Environmental and Experimental Botany*, Volumen 65, pp. 353-362.

Doyle, M. O. & Otte, M., 1997. *Organism- Induced Accumulation of Iron, Zinc and Arsenic in Wetlands Soils*, Dublin: s.n.

Duman, F., Ozturk, F. & Aydin, Z., 2010. *Ecotoxicology*, Biological responses of duckweed (*Lemna minor* L.) exposed to the inorganic arsenic species As(III) and As(V): effects of concentration and duration of exposure : s.n.

- Dusek, J., Picek, T. & Cizcova, H., 2008. Redox potential dynamics in a horizontal subsurface flow constructed wetland for wastewater treatment: Diel, seasonal and spatial fluctuations. 34(223–232).
- Eljamal, O., Sasaki, K. & Hirajima, T., 2011. Numerical simulation for reactive solute transport of arsenic in permeable reactive barrier column including zero-valent iron. 35(5198–5207.).
- Environmental Protection Agency, 1995. *Handbook of Constructed Wetlands*, Washington: s.n.
- Escalas Cañellas, A., 2006. *Tecnologías y Usos de las Aguas Residuales en Mexico*. [En línea] Available at: http://www.tecspar.org/Documentos/tecnologias_y_usos_de_aguas_residuales_en_mexico_a_escalas.pdf [Último acceso: 2010 Julio 15].
- Fang, J. & Deng, B., 2012. Arsenic removal by membrane processes: Modeling and applications. 44(1767).
- Faulwetter, J. y otros, 2009. Microbial processes influencing performance of treatment wetlands: A review. *Ecological Engineering*, Volumen 35, pp. 987-1004.
- Fernández, J., Curt, M., de Miguel, E. & de Miguel, J., 2004. Manual de Fitodepuración: Capitulo 5 Fitodepuración en humedales.
- Flores-Tavizón, E., Alarcón-Herrera, M., González-Elizondo, S. & Holguín, E., 2003. Arsenic Tolerating Plants from Mine Sites and Hot Springs in the Semi-Arid Region of Chihuahua, Mexico. *Acta Biotechnologica*, 23(2-3), pp. 113-119.
- Frohne, T., Rinklebe, J., Diaz, R. & Du Laing, G., 2011. Controlled variation of redox conditions in a floodplain soil: Impact on metal mobilization and biomethylation of arsenic and antimony. *Geoderma*, pp. 414 - 424.
- García, J. & Corzo, A., 2008. *Depuración con Humedales Construidos Guía Práctica de Diseño, Construcción y Explotación de Sistemas de Humedales de Flujo Subsuperficial*, Catalunya: s.n.
- Goyenola, G., 2007. Guía para la utilización de las Valijas Viajeras.
- Güell, R., Fontàs, C., Salvadó, V. & Anticó, E., 2010. Modelling of liquid–liquid extraction and liquid membrane separation of arsenic species in environmental matrices. 72(319-325).
- Guo, T., DeLaune, R. & Patrick, W., 1997. The influence of sediment redox chemistry on chemically active forms of arsenic, cadmium, chromium, and zinc in estuarine sediment. *Environment International*, 23(3), pp. 305-316..
- Han, D., Abdel-Wahab, A. & Batchelor, B., 2010. Surface complexation modeling of arsenic(III) and arsenic(V) adsorption onto nanoporous titania adsorbents (NTAs). 348(591–599).
- Handley, K. y otros, 2013. Effect of iron redox transformations on arsenic solid-phase associations in an arsenic-rich, ferruginous hydrothermal sediment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Volumen 102, pp. 124-142.
- Hoffmann, H., C., P., Winker, M. & von Muench, D., 2011. Revisión Técnica de Humedales Artificiales de flujo subsuperficial para el tratamiento de aguas grises y aguas domésticas.
- Hunt, B., 2002. *Determining the actual hydraulic retention time of a constructed wetland cell for comparison with the theoretical hydraulic retention time*, Athens, Georgia: s.n.
- ICRA, 2013. *Manual de Usuario RCB-ARSENIC*. Girona, Cataluña, España, Instituto Catalan de Investigación de Investigación del Agua. Agencia Española de Cooperación Internacional para el Desarrollo (AECID).
- Jessen, S. y otros, 2012. Surface complexation modeling of groundwater arsenic mobility: Results of a forced gradient experiment in a Red River flood plain aquifer, Vietnam. 98(186-201).
- Jorgensen, S. & Bendoricchio, G., 2001. *Development in Environmental Modelling*. Netherlands: Fundamentals of Ecological Modelling.

- Juncosa, R., 2001. Modelos de flujo multifásico no isoterma y de transporte reactivo multicomponente en medios porosos.
- Kadlec, R. & Knight, R., 1996. *Treatment Wetlands*. s.l.:Boca Raton.
- Kim, J. & Benjamin, M., 2004. Modeling a novel ion exchange process for arsenic and nitrate removal. 38(2053-2062).
- Ko, I., Davis, A., Kim, J. & Kim, K., 2007. Arsenic Removal by a Colloidal Iron Oxide Coated Sand. 133(891-898).
- Konikow, L., 2004. *Uso de Modelos Numéricos para Simular el Flujo y el Transporte Subterráneo*, Reston, Virginia, U.S.A.: United States Geological Survey.
- Krantz, D. & Kifferstein, B., 1998. *University of Michigan*. [En línea] Available at: <http://www.umich.edu/~gs265/society/waterpollution.htm> [Último acceso: 31 Mayo 2010].
- Lai, W.-L., Zhang, Y. & Chen, Z.-H., 2012. Radial oxygen loss, photosynthesis, and nutrient removal of 35 wetland plants. *Ecological Engineering*, Volumen 39, pp. 24-30.
- Lallana, V. & Lallana, M., 2001. *Manual de Practicas de Fisiología Vegetal*. Oro Verde, Argentina: Facultad de Ciencias Agropecuarias - UNER.
- Langergraber, G., 2007. Simulation of the treatment performance of outdoor subsurface flow constructed wetlands in temperate climates. 380(210–219).
- Langergraber, G. y otros, 2009. Recent developments in numerical modelling of subsurface flow constructed wetlands. 407(3931–3943).
- Lazaro-Naranjo, C., 1999. *Aplicaciones del Método de Elementos Finitos al Problema de Termofluidos*. San Nicolas de los Garza, N.L., México: Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica.
- Lievremont, D., Bertin, P. & Lett, M., 2009. Arsenic in contaminated waters: Biogeochemical cycle, microbial metabolism and biotreatment processes. *Biochimie*, Volumen 91, pp. 1229-1237.
- Li, H., Ye, Z., Wei, Z. & Wong, M., 2011. Root porosity and radial oxygen loss related to arsenic tolerance and uptake in wetland plants. 159(30-37).
- Lillo, J., 2008. *Peligros geoquímicos: arsénico de origen natural en las aguas*. [En línea] Available at: http://www.ucm.es/info/crismine/Ambiente_Serena/Peligros_As_2.pdf [Último acceso: 26 Agosto 2011].
- Litter, M., Morgada, M. & Bundschuh, J., 2010. Possible treatments for arsenic removal in Latin American waters for human consumption. 158(1105–1118).
- Lizama, K., Fletcher, T. & Sun, G., 2011. Removal processes for arsenic in constructed wetlands. *Chemosphere*, pp. 1032-1043.
- Lizama, K., Fletcher, T. & Sun, G., 2012. The effect of substrate media on the removal of arsenic, boron and iron from an acidic wastewater in planted column reactors. *Chemical Engineering Journal*, Volumen 179, pp. 119-130.
- Llagas Chafloque, W. & Guadalupe Gomez, E., 2006. *Diseño de humedales artificiales para el tratamiento de aguas residuales en la UNMSM*. [En línea] Available at: <http://www.scielo.org.pe/pdf/iigeo/v9n17/a11v9n17.pdf>
- Llorens, E., Obradors, J. & Alarcón-Herrera, M., 2013. Modelling the non-biogenic steps of arsenic retention in horizontal subsurface flow constructed wetlands. 223(657–664).
- Llorens, E., Saaltink, M. W. & García, J., 2011. CWM1 implementation in RetrasoCodeBright: First results using horizontal subsurface flow constructed wetland data. 166(224 – 232).
- López, S., Melaj, M., Tomellini, G. & Martin, O., 2010. *Rizofiltración en el Tratamiento de Aguas Contaminadas con Uranio*, Buenos Aires, Argentina: s.n.

- Lottermoser, B. & Ashley, P., 2011. Trace element uptake by *Eleocharis equisetina* (spike rush) in an abandoned acid mine tailings pond, northeastern Australia: Implications for land and water reclamation in tropical regions. *Environmental Pollution*, Volumen 159, pp. 3028-3035.
- Low, K. & Lee, C., 1990. *Removal of Arsenic from Solution by Water Hyacinth (Eichhornia crassipes (Mart) Solms)*, s.l.: s.n.
- Ma, L., Komar, K. & Kennelly, E., 2001. *Methods for removing pollutants for contaminated soils materials with a fern plant.*, Washington: s.n.
- Marchand, L., Mench, M., Jacob, D. & Otte, M., 2010. Metal and metalloid removal in constructed wetlands, with emphasis on the importance of plants and standardized measurements: A review. 158(3447-3461).
- Marsili-Libelli, S. & Checchi, N., 2005. *Identification of dynamic models for horizontal subsurface constructed wetlands*, Florencia, Italia: s.n.
- Mkandawire, M. y otros, 2009. *Dynamics of Arsenic in Constructed Wetland Treating Water From Flooding Shaft of An Abandoned Uranium Mine*. Pretoria, South Africa, Cilla Taylor Conferences.
- Montero-Campos, V. & Quesada-Kimsey, J., 2010. *Determinación de arsénico en abastecimientos de agua para consumo humano de la provincia de Cartago, Costa Rica*, Costa Rica: s.n.
- Moreno, E., Peñalosa, J., Esteban, E. & Bernal, M., 2009. *Impact of root mineralization on As availability in soils.*, Chihuahua, Chihuahua, México: s.n.
- Nakwanit, S., Visoottivisetha, P., Khokiattiwongc, S. & Sangchoom, W., 2011. Management of arsenic-accumulated waste from constructed wetland treatment of mountain tap water. 185(1081-1085).
- Natarajana, S. y otros, 2011. Phytoremediation of arsenic-contaminated groundwater using arsenic hyperaccumulator *Pteris vittata* L.: Effects of frond harvesting regimes and arsenic levels in refill water. *Journal of Hazardous Materials*, Volumen 185, pp. 983-989.
- National Academy of Sciences, 2008. *Global Health and Education Foundation*. [En línea] [Último acceso: 17 Junio 2010].
- Naz, M., Uyanik, S., Yesilnacar, I. & Sahinkaya, E., 2009. *Side-by-side comparison of horizontal subsurface flow and free water surface flow constructed wetlands and artificial neural network (ANN) modelling approach*, Turkia: s.n.
- Nikolaidis, N., Dobbs, G. & Lackovic, J., 2003. Arsenic removal by zero-valent iron: field, laboratory and modeling studies.. 37(1417-1425).
- NMX-AA-039-SCFI-2001, 2001. *Norma Mexicana*. México, D.F.: Secretaria de Economía.
- NOM 127 SSA1-1994, 1994. *Norma Oficial Mexicana*. Mexico: s.n.
- Norwood, N., Borgmann, U. & Dixon, D., 2006. Saturation models of arsenic, cobalt, chromium and manganese bioaccumulation by *Hyaella Aztec*. 143(519-528).
- Nuñez-Montoya, G. y otros, 2007. Evaluación de tres especies nativas del desierto chihuahuense para uso en fitorremediación. *TERRA Latinoamericana*, 25(1), pp. 35-41.
- Olivella, S., Gens, A., Carrera, J. & Alonso, E., 1996. Numerical formulation for a simulator (CODE BRIGHT) for the coupled analysis of saline media. 13(87-112).
- Olmos-Márquez, M., 2011. *Remoción de Arsénico del Agua por fitorremediación con Eleocharis macrostachya en Humedales Construidos de Flujo Subsuperficial*. Chihuahua, Chihuahua, México: Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. (CIMAV).
- Olmos-Márquez, M., Alarcón-Herrera, M. & Martín-Dominguez, I., 2012. Performance of *Eleocharis macrostachya* and its importance for arsenic retention in constructed wetlands. *Environ Sci Pollut Res*, 19(DOI 10.1007/s11356-011-0598-x), p. 763-771.

- Ordoñez Alonso, M. A., 1999. *Sistemas de Tratamiento Pasivos para Aguas Ácidas de Mina*, Oviedo: s.n.
- Pakzadeh, B. & Batista, J., 2011. Surface complexation modeling of the removal of arsenic from ion-exchange waste brines with ferric chloride. 188(399-407).
- Pérez, G., Enciso, S., Del Prado, M. & Castañón, J., 2009. *Diseño Hidráulico de un Humedal Artificial a Nivel Laboratorio*. [En línea]
Available at: http://www.uaemex.mx/Red_Ambientales/docs/memorias/Extenso/TA/EC/TAC-20.pdf
[Último acceso: 30 Junio 2010].
- Pérez, J. M., 1992. *Análisis de flujos y factores que determinan los periodos de retención*. Lima: CEPIS/OPS.
- Persson, J., Somes, N. L. G. & Wong, T. H. F., 1999. *Hydraulics Efficiency of Constructed Wetlands and Ponds*, Gran Bretaña: Pergamon.
- Pimpan, P. & Jindal, R., 2009. *Mathematical modeling of cadmium removal in free water surface constructed Wetlands*, Tailandia: s.n.
- Rahman, K. y otros, 2011. Fate and distribution of arsenic in laboratory-scale subsurface horizontal-flow constructed wetlands treating an artificial wastewater. 37(1214–1224).
- Rau, I., Gonzalo, A. & Valiente, M., 2003. Arsenic(V) adsorption by immobilized iron mediation. Modeling of the adsorption process and influence of interfering anions. 54(85–94).
- Rivera Huerta, M. d. L. y otros, 2008. *La electrocoagulación: Una alternativa para el tratamiento de agua contaminada con arsénico*. [En línea]
Available at: http://www.imta.mx/index.php?option=com_content&view=article&id=184:la-electrocoagulacion-una-alternativa-para-el-tratamiento-de-agua-contaminada-con-arsenico&catid=52:enciclopedia-del-agua&Itemid=80
[Último acceso: 18 Junio 2010].
- Rivera Huerta, M. d. L. & Piña Soberanis, M., 2006. *Biblioteca Virtual del Desarrollo Sostenible y Salud Ambiental*. [En línea]
Available at: <http://www.cepis.ops-oms.org/bvsaidis/mexico13/008.pdf>
[Último acceso: 18 Junio 2010].
- Rodríguez Fernández-Alba, A. y otros, 2006. *Tratamientos Avanzados de Aguas Residuales Industriales*, Madrid: Dirección General de Universidades e Investigación.
- Ruiz Chanco, M. J., 2007. *Desarrollo de la Metodología Analítica para la Determinación de Compuestos de Arsénico y su Aplicación a Muestras de Interés Ambiental*, Barcelona: s.n.
- Ruiz Ríos, A., 2010. *Mejora de las condiciones de vida de las familias porcicultoras del Parque Porcino de Ventanilla, mediante un sistema de biodigestión y manejo integral de residuos sólidos y líquidos*, Lima, Perú., Lima, Peru: s.n.
- Saaltink, M. y otros, 2004. RETRASO, a code for modelling reactive transport in saturated and unsaturated porous media. 2(235-251).
- Sabas-Ramírez, C., 2011. Evaluación Hidrodinámica de Humedales Construidos a Escala Laboratorio. En: *Tesis para obtener el Grado de Maestro en Ecotecnología*. Pereira, Colombia: Universidad Tecnológica de Pereira, Facultad de Ciencias Ambientales, pp. 28-40.
- Sánchez, F. J., 2008. Para la solución numérica de las ecuaciones de transporte reactivo.
- Sandoval Cobo, J. & Peña, M., 2007. *Análisis del Desempeño de un Humedal Artificial de Flujo Subsuperficial en Zonas Tropicales Basado en Modelos Hidraulicos y una Cinética de Primer Orden*, Cali Colombia: s.n.
- Shelmerdine, P., Black, C., McGrath, S. & Young, S., 2009. Modelling phytoremediation by the hyperaccumulating fern, *Pteris vittata*, of soils historically contaminated with arsenic. 157(1589-1596).

Singhakant, C., Koottatep, T. & Satayavivad, J., 2009. Enhanced arsenic removals through plant interactions in subsurface-flow constructed wetlands. 44(163-169).

Singh, T. & Pant, K. K., 2006. Experimental and modelling studies on fixed bed adsorption of As(III) ions from aqueous solution. 48(288–296).

Smedley, P. & Kinniburgh, D., 2002. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. 17 (517–568).

Stottmeister, U. y otros, 2006. Constructed Wetlands and their Performance for Treatment of Water Contaminated with Arsenic and Heavy Metals. Issue 3 -23.

Truu, M., Juhanson, J. & Truu, J., 2009. Microbial biomass, activity and community composition in constructed wetlands. *Science of the total environment*, Volumen 407, pp. 3958-3971.

Tyrovola, K., Peroulaki, E. & Nikolaidis, N., 2007. Modeling of arsenic immobilization by zero valent iron. 43(356-367.).

USEPA, 2010. *Arsenic in drinking water*. [En línea]
Available at: <http://water.epa.gov/lawsregs/rulesregs/sdwa/arsenic/index.cfm>
[Último acceso: 20 Septiembre 2010].

Vaughan, R. & Reed, B., 2005. Modeling As(V) removal by iron oxide impregnated activated carbon using the surface complexation approach. 39(1005–1014).

Velasco, A., De la Rosa, A., Solórzano, G. & Volke, T., 2005. *Instituto Nacional de Ecología*. [En línea]

Available at: http://www2.ine.gob.mx/publicaciones/consultaPublicacion.html?id_pub=459
[Último acceso: 31 Mayo 2010].

Vithanage, M., Chandrajith, R., Bandara, A. & Weerasooriya, R., 2005. Mechanistic modeling of arsenic retention on natural red earth in simulated environmental systems. 294(265-272).

Vymazal, J., 2009. The use constructed wetlands with horizontal sub-surface. *ecological engineering*, Volumen 35, pp. 1-17.

Vymazal, J., Kroňpfeleová, L. & Švehla, J., 2009. *Trace elements in Phragmites australis growing in constructed wetlands for treatment of municipal wastewater*, Republica Checa: ecological engineering .

Wang, J. y otros, 2002. Mechanisms of Arsenic Hyperaccumulation in *Pteris vittata*. Uptake Kinetics, Interactions with Phosphate, and Arsenic Speciation. 130(1552-1561).

Wießner, A., Kappelmeyer, U., Kusch, P. & Kasten, M., 2005. Influence of the redox condition dynamics on the removal efficiency of a laboratory-scale constructed wetland. 39(248–256).

World Health Organization, 2010. *Health effects of arsenic in drinking water*. [En línea]
Available at: http://www.who.int/water_sanitation_health/dwg/arsenic2/en/index2.html
[Último acceso: 20 Septiembre 2010].

Wu, S. y otros, 2012. Dynamics of Fe(II), sulphur and phosphate in pilot-scale constructed wetlands treating a sulphate-rich chlorinated hydrocarbon contaminated groundwater. *Water Research*, Volumen 46, pp. 1923-1932.

Wu, S. y otros, 2013. Sulphur transformations in constructed wetlands for wastewater treatment: A review. *Ecological Engineering*, 52(ECOENG-2317), p. 278– 289.

Ye, Z. y otros, 2003. Possible use of constructed wetland to remove selenocyanate, arsenic, and boron from electric utility wastewater. 52(1571–1579).

Zhang, D., Gersberg, R. & Soon, T., 2009. Constructed wetlands in China. 35(1367–1378).

Zhang, X., Hu, Y., Liu, Y. & Chen, B., 2011. Arsenic uptake, accumulation and phytofiltration by duckweed (*Spirodela polyrhiza* L.). 23(601-606).

Zhang, X. y otros, 2008. Arsenic accumulation by the aquatic fern *Azolla*: Comparison of arsenate uptake, speciation and efflux by *A. caroliniana* and *A. filiculoides*. 156(1149–1155.).

- Zhao, B., Zhao, H. & Ni, J., 2010. Modeling of the Donnan dialysis process for arsenate removal. 160(170-175).
- Zhao, F., Dunham, S. & Mc Grath, S., 2002. *Arsenic hyperaccumulation by different fern species*, s.l.: s.n.
- Zhi, W. & Ji, G., 2012. Constructed wetlands, 1991–2011: A review of research development, current. *Science of the Total Environment*, Volumen 441, pp. 19-27.
- Zurita, F. y otros, 2012. Preliminary study on the potential of arsenic removal by subsurface flow constructed mesocosms. 47(101-104).