

**EVALUACIÓN DE LA EFICIENCIA DE REMOCIÓN DE CONTAMINANTES  
EMERGENTES MEDIANTE HUMEDALES CONSTRUIDOS DE FLUJO  
SUBSUPERFICIAL HORIZONTAL BAJO CONDICIONES TROPICALES**



**YURY LIZETH BERMEO GONZÁLEZ  
DANIEL ALEJANDRO HOYOS LOPEZ**

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA  
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL  
PROGRAMA DE INGENIERÍA AMBIENTAL  
POPAYÁN-CAUCA**

**2019**

**EVALUACIÓN DE LA EFICIENCIA DE REMOCIÓN DE CONTAMINANTES  
EMERGENTES MEDIANTE HUMEDALES CONSTRUIDOS DE FLUJO  
SUBSUPERFICIAL HORIZONTAL BAJO CONDICIONES TROPICALES**

**YURY LIZETH BERMEO GONZÁLEZ**

**Cod. 104913010337**

**DANIEL ALEJANDRO HOYOS LOPEZ**

**Cod. 104913020409**

**Informe final de trabajo de grado en la modalidad de investigación para optar  
al título de Ingenieros Ambientales**

**DIRECTOR**

**Ph.D. JUAN CARLOS CASAS ZAPATA**

**CODIRECTOR**

**Ing. Nasly Delgado Espinosa**

**GRUPO DE INVESTIGACIÓN CIENCIA E INGENIERIA EN SISTEMAS  
AMBIENTALES -GCISA-**

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA**

**FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL**

**PROGRAMA DE INGENIERÍA AMBIENTAL**

**POPAYÁN-CAUCA**

**2019**

Nota de aceptación

---

---

---

---

---

---

---

Firma del director

---

Firma del jurado

---

Firma del jurado

Popayán, 29 abril de 2019

## **DEDICATORIA**

A Dios por ser mi guía en todo momento, por su amor incondicional, por llenarme de fortaleza y sabiduría a lo largo de este estudio.

A mis padres Vicente Bermeo y Beatriz Gonzalez por darme la vida, por su amor y apoyo incondicional, por todos sus esfuerzos a lo largo de este camino, por ser mi fuerza y mi mayor motivación para lograr cada meta que me propongo, por creer en que el mejor camino para triunfar en la vida es la disciplina y la educación.

A mis hermanos Juan, Adrián, Iván, por su confianza y apoyo incondicional, por sus sonrisas, por todos los momentos compartidos.

A mi compañero Alex, por su apoyo y confianza, por motivarme para seguir adelante con todos mis propósitos.

A mis amigos por su apoyo, por los momentos compartidos, consejos y palabras de aliento.

**Yury Lizeth Bermeo Gonzalez**

A Dios por brindarme la sabiduría y la fortaleza para lograr todo lo propuesto.

A mi Familia por ser incondicional y estar presentes cuando más los necesitaba.

A mis amigos y compañeros por brindarme su apoyo y no dejarme desistir en mis objetivos.

**Daniel Alejandro Hoyos López**

## **AGRADECIMIENTOS**

A Dios por sus bendiciones y su infinita misericordia.

A nuestra familia por el sacrificio y apoyo ante todo pronóstico.

A la Universidad del Cauca por brindarnos todas las herramientas para formarnos como profesionales, y a cada uno de los docentes que hicieron parte de ese proceso

Al grupo de investigación GCISA por acogernos y brindarnos la oportunidad de ingresar en la línea de la investigación

A nuestro director el Doctor Juan Carlos Casas Zapata, por brindarnos esta oportunidad de investigación en pro de nuestra formación profesional y por su dedicación y constante apoyo.

A nuestra Codirectora la Ingeniera Nasly Delgado Espinosa por su paciencia, acompañamiento y apoyo durante el proceso de investigación.

Al Doctor Gustavo Antonio Peñuela Mesa y el grupo de investigación GDCON, por su colaboración y aporte en la investigación.

Al Doctor Damián Marino por su aporte y conocimientos, por abrir nuevas perspectivas en la investigación

Al Acueducto y alcantarillado de Popayán y la empresa Emcali, por facilitar el personal y acceso a sus instalaciones durante el proceso de investigación en campo.

Y a todas las personas que de una u otra manera aportaron a la realización de este proyecto de investigación.

## CONTENIDO

INTRODUCCIÓN.....	1
1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	4
2. JUSTIFICACIÓN.....	7
3. OBJETIVOS.....	9
1.1 Objetivo general .....	9
1.2 Objetivos específicos.....	9
2. MARCO TEÓRICO .....	10
2.1 Contaminantes Emergentes (CE) .....	10
2.2 Clasificación de los Contaminantes Emergentes.....	11
2.2.1 Orgánicos persistentes .....	11
2.2.2 Inorgánicos .....	11
2.2.1 Productos Farmacéuticos y de Cuidado Personal.....	11
2.3 Fuentes y rutas de los Contaminantes Emergentes.....	13
2.4 Aporte de Contaminantes Emergentes desde sistemas urbanos .....	15
2.5 Riesgos Ambientales y en la salud humana .....	16
2.6 Humedales Construidos.....	19
2.6.1 Humedales Construidos de flujo superficial.....	20
2.6.2 Humedales construidos de flujo subsuperficial .....	21
2.6.3 Humedales construidos de flujo subsuperficial horizontal.....	21
2.7 Componentes de los Humedales.....	22
2.7.1 Vegetación .....	22
2.7.2 Sustrato o lecho filtrante.....	23
2.7.3 Microorganismos .....	24
2.8 Vegetación Estudiada .....	24

2.8.1	<i>Heliconia zingiberales</i> .....	24
2.8.2	<i>Cyperus haspan</i> .....	25
3.	METODOLOGÍA.....	27
3.1	Diagnóstico de los PPCPs .....	27
3.1.1	Puntos de muestreo en Popayán, Cauca .....	27
3.1.2	Puntos de muestreo en Santiago de Cali, Valle del Cauca .....	29
3.2	Descripción de las unidades experimentales a escala piloto .....	33
3.3	Puesta en marcha del sistema de humedales .....	36
3.3.1	Aclimatación y alimentación del sistema .....	36
3.3.2	Estabilización del caudal de alimentación.....	37
3.3.3	Preparación del agua residual sintética.....	37
3.3.4	Preparación de la solución stock de 5000 ppm.....	39
3.4	Toma de muestras .....	39
3.5	Métodos analíticos .....	41
3.6	Cálculo del balance de masas de los PPCPs en los Humedales Construidos .....	42
3.7	Análisis de datos .....	43
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	45
4.1	Diagnóstico de PPCPs.....	45
4.1.1	Diagnóstico en Popayán, Cauca .....	45
4.1.2	Diagnóstico en Santiago de Cali, Valle del Cauca .....	46
4.1.3	Comparación de las concentraciones detectadas de PPCPs entre las ciudades de estudio.....	48
4.1.4	Parámetros de la calidad del agua.....	50
4.2	Humedales Construidos.....	51
4.2.1	Estabilización del caudal de alimentación.....	51
4.2.2	Adaptación del método del frasco de Mariotte a escala piloto.....	52

4.3	Remoción de PPCPs.....	57
4.3.1	Análisis de carbamazepina .....	57
4.3.2	Análisis de Sildenafil.....	60
4.3.3	Análisis del Metilparabeno.....	62
4.3.4	Absorción de los PPCPs por las plantas .....	64
4.3.5	Adsorción de los PPCPs sobre el sustrato .....	66
4.3.6	Balance de masas.....	67
4.3.7	Efecto de los PPCPs sobre la calidad del agua tratada.....	70
5.	CONCLUSIONES.....	74
6.	RECOMENDACIONES .....	76
7.	BIBLIOGRAFÍA .....	77
	Anexos.....	101



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Fuentes y Rutas de los Contaminantes Emergentes .....	15
Figura 2. Humedal de flujo subsuperficial .....	21
Figura 3. Puntos de muestreo de la ciudad del Popayán, Cauca .....	28
Figura 4. Puntos de muestreo de la ciudad Santiago de Cali, Valle del Cauca. ....	30
Figura 5. Componentes de los sistemas de humedales .....	34
Figura 6. Humedales construidos a escala piloto .....	35
Figura 7. Alimentación con agua residual domestica de la cloaca.....	36
Figura 8. Preparación del agua residual domestica sintética .....	38
Figura 9. Toma de muestras- diagnostico.....	41
Figura 10. Concentración de PPCPs diagnóstico .....	49
Figura 11. Goteros autocompensantes y no autocomnesantes para regular el flujo de alimentación de los humedales .....	52
Figura 12. Frasco de Mariotte. Vaciado de un frasco de Mariotte .....	54
Figura 13. Evaluación del método del frasco de Mariotte a escala piloto.....	56
Figura 14. Comparación de estabilización del caudal usando el método de Mariotte .....	56
Figura 15. Concentraciones de Cbz en humedales .....	59
Figura 16. Concentraciones de Sil en humedales .....	62
Figura 17. Concentraciones de Met en humedales .....	63
Figura 18. Desarrollo de las plantas .....	66
Figura 19. Comportamiento de la DQO .....	70
Figura 20. Parámetros fisicoquímicos medidos en el sistema de humedales .....	73

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Definición de Fármacos y Productos de Cuidado Personal de interés .....	12
Tabla 2. Propiedades físicas y químicas de Fármacos y Productos de Cuidado Personal de interés .....	13
Tabla 3. Descripción de los sitios muestreados .....	32
Tabla 4. Componentes del agua residual sintética según la ISO 11733 modificada .....	38
Tabla 5. Cantidad y peso del material vegetal y sustrato tomados en el muestreo final .....	40
Tabla 6. Límites de cuantificación de los PPCPs mediante la técnica de LC-MS/MS .....	42
Tabla 7. Parámetros de diseño de los humedales, parámetros fisicoquímicos medidos y condiciones experimentales evaluadas .....	43
Tabla 8. Concentración de PPCPs en muestras de agua de la ciudad de Popayán .....	46
Tabla 9. Concentración de PPCPs en muestras de agua de la ciudad de Santiago de Cali ..	47
Tabla 10. Parámetros fisicoquímicos de los cuerpos de agua muestreado .....	50
Tabla 11. Concentraciones de Carbamazepina durante el tratamiento de cada humedal. Desviación estándar en paréntesis (n= 8) .....	57
Tabla 12. Concentraciones de Sildenafil durante el tratamiento de cada humedal. Desviación estándar en paréntesis (n= 8) .....	60
Tabla 13. Concentración de los PPCPs detectada en el material vegetal .....	66
Tabla 14. Concentración de los PPCPs detectada en el sustrato. ....	67
Tabla 15. Presencia de PPCPs .....	70

## ÍNDICE DE ANEXOS

Anexo 1. Tabla resumen de los resultados del diagnóstico realizado en las ciudades de Popayán y Santiago de Cali .....	101
Anexo 2. Concentraciones de PPCPs en los sistemas de Humedales .....	102
Anexo 3. Tabla resumen de los resultados del análisis fisicoquímico .....	103
Anexo 4. Calculo balance de masas .....	104

## LISTA DE ACRÓNIMOS

<b>ARs</b>	Agua residual sintética
<b>Cbz</b>	Carbamazepina
<b>CE</b>	Contaminantes emergentes
<b>HC</b>	Humedales construidos
<b>HCFSSH</b>	Humedales construidos de flujo subsuperficial horizontal
<b>Mp</b>	Metilparabeno
<b>MPs</b>	Micro contaminantes
<b>LC-MS/MS</b>	Cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masas en tándem
<b>LECA</b>	Arcilla expandida ligera
<b>PPCPs</b>	Productos farmacéuticos y de cuidado personal
<b>PTAP</b>	Planta de tratamiento de agua potable
<b>PTAR</b>	Planta de tratamiento de aguas residuales
<b>Sil</b>	Sildenafil
<b>TRH</b>	Tiempo de retención hidráulica

## RESUMEN

En esta investigación se evaluó la eficiencia de remoción de dos fármacos: Carbamazepina (Cbz) y Sildenafil (Sil) y un producto de cuidado personal: Metilparabeno (Mp), en humedales construidos de flujo subsuperficial horizontal a escala piloto, plantados en policultivo con *Heliconia zingiberales* y *Cyperus haspan*, y sin plantar. Los productos farmacéuticos y productos de cuidado personal (PPCPs) (debido a la expresión en inglés *Pharmaceuticals and Personal Care Products*) se incorporaron en agua residual sintética en concentraciones de 0.2 mg/L. El caudal de trabajo fue de 15 mL/min y el tiempo de retención hidráulico de tres días. Se realizaron muestreos cada 20 días del afluente y efluente, para evaluar parámetros fisicoquímicos, tales como: materia orgánica (DQO), oxígeno disuelto, temperatura, conductividad eléctrica, sólidos disueltos y pH. En estos mismos periodos se muestrearon los PPCPs. Se lograron eficiencias de remoción superiores al 97% para el Mp, mientras que remociones inferiores al 10% se obtuvieron para Cbz, tanto en los humedales plantados como los no plantados. El Sil se removió de manera eficiente en los sistemas plantados, con porcentajes de remoción hasta del 97%, mientras que en los no plantados las remociones disminuyeron casi en un 30%. La eficiencia de eliminación promedio para la materia orgánica en términos de DQO fue del 95%. Se encontró que los humedales construidos remueven eficientemente compuestos de estructura molecular compleja, como el Sil, así como de estructura simple, como el Mp. La Cbz se mantuvo como un contaminante recalcitrante.

## INTRODUCCIÓN

El agua como recurso natural es indispensable para la vida humana y el sostenimiento del ambiente (USEPA, 2015), infortunadamente durante la última década, el rápido desarrollo humano y económico ha intensificado las problemáticas ambientales entre las que se destaca la contaminación del recurso hídrico, generada por la descarga de las aguas residuales no tratadas provenientes de la industria, la agricultura y los alcantarillados municipales (Mayorquín, 2011; Yee-Batista, 2013). En Colombia menos de un 20% de las aguas residuales domésticas son tratadas parcialmente (DNP 2016), y gran parte de ellas son vertidas a fuentes superficiales provocando efectos negativos en la salud humana, la productividad económica y la calidad de los ecosistemas acuáticos (Sharif, Westerhoff, & Herckes, 2014; Vymazal, 2011).

La composición de las aguas residuales urbanas puede variar notoriamente, lo cual refleja la gran diversidad de contaminantes liberados por las distintas fuentes (Thai et al., 2016). En las últimas décadas, gracias a las nuevas y más avanzadas técnicas analíticas, se han detectado compuestos químicos en concentraciones extremadamente bajas en el medio acuático (Matamoras, García, & Bayona, 2008; Gavrilescu, Demnerová, Aamand, Agathos, & Fava, 2015). A este conjunto de compuestos, se los reconoce como “Contaminantes Emergentes (CE)”. Este término, generalmente se utiliza para referirse a compuestos de distinto origen y naturaleza química. La característica de estos grupos de contaminantes es que no necesitan ser persistentes en el ambiente para causar efectos negativos, puesto que sus altas velocidades de transformación/remoción se pueden compensar por su introducción continua en los cuerpos de agua (Rivera-Utrilla, Sánchez-Polo, Ferro-García, Prados-Joya, & Ocampo-Pérez, 2013).

Las aguas residuales domésticas son una de las principales fuentes de introducción y dispersión de CE en el ambiente acuático. Los CE más comúnmente detectados en este tipo de aguas incluyen plastificantes, agentes tensioactivos, productos farmacéuticos, drogas de abuso, hormonas, compuestos para el cuidado personal y edulcorantes (Kasprzyk-Hordern, Barden, Petrie, Youdan, & Smith, 2017) . Dentro de este subconjunto

de contaminantes, los fármacos y productos de cuidado personal (PPCPs) han presentado gran interés por los investigadores, debido a que son sustancias potencialmente activas para los organismos acuáticos, como para los seres humanos (Jung et al., 2015). La presencia de estos contaminantes orgánicos podría tener un impacto negativo en la calidad del agua potable, junto con efectos toxicológicos desconocidos mediante la exposición crónica (Huerta-Fontela, Galceran, & Ventura, 2011). Las concentraciones ambientales típicas para PPCPs están en el rango de 1.800 - 4.000 ng/L en aguas superficiales y 39.000 - 56.000 ng/L en efluentes de PTAR (Zenobio, Sanchez, Leet, Archuleta, & Sepúlveda, 2015).

El consumo de fármacos a nivel mundial alcanza varios cientos de toneladas por año y conocer con precisión qué cantidad es la que circula en el sistema depende directamente del tipo de acceso (controlado o no controlado) que tiene la población a dichos productos. Algunos autores han sugerido que hasta 6 millones de productos farmacéuticos y de cuidado personal están disponibles comercialmente en todo el mundo, y su uso está creciendo de 3% a 4% en peso por año (Cizmas, Sharma, Gray, & McDonald, 2015; Ebele, Abou-Elwafa Abdallah, & Harrad, 2017).

La aparición de los fármacos en los cuerpos de agua se debe a que su metabolización en los seres humanos no siempre es completa, y por lo tanto, gran parte se excretan en distintos grados (Lin & Li, 2016). Además, los compuestos farmacéuticos vertidos en el sanitario después de su fecha de caducidad es también una fuente importante en el aumento de su concentración en las aguas residuales (Deblonde, Cossu-Leguille, & Hartemann, 2011). Algunos de estos compuestos pueden persistir en el ambiente por más de un año, y otros, como por ejemplo la carbamazepina, pueden persistir durante varios años y volverse biológicamente activa por acumulación (Rivera-Utrilla et al., 2013).

En las plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR) municipales, donde las tecnologías convencionales no están especialmente diseñadas para remover esta clase de contaminantes, se encuentra que la mayoría de los PPCPs no pueden eliminarse fácil y completamente (Hijosa-Valsero, Reyes-Contreras, Domínguez, Bécares, & Bayona, 2016; Roberts et al., 2016), alcanzando cuerpos de agua superficial (Liu et al., 2015; Víctor

Matamoros, Arias, Nguyen, Salvadó, & Brix, 2012) incluso el agua potable (Kumar & Xagorarakis, 2010; Sodré, Locatelli, & Jardim, 2010).

El uso de tratamientos avanzados de aguas residuales tales como la oxidación o las tecnologías basadas en membranas pueden eliminar parcialmente algunos productos químicos y compuestos farmac ticamente activos (Matamoros, Rodríguez, & Bayona, 2017; Challis, Hanson, Friesen, & Wong, 2014). Sin embargo, los procesos avanzados de tratamiento requieren de altos costos de operación y mantenimiento.

Frente a estos problemas surgen los humedales construidos (HC) como un sistema alternativo de tratamiento secundario de aguas residuales, de bajo costo, diseñado para simular los procesos que ocurren en la naturaleza, pero en un entorno más controlado (Tejeda, Torres-bojorges, & Zurita, 2017). El gran potencial de esta tecnología podría demostrar que tiene la capacidad de ajustarse a las necesidades de tratabilidad del agua para la eliminación de PPCPs mediante complejas interacciones físicoquímicas y microbiológicas durante el flujo lento de aguas residuales a través de la matriz del sustrato, que incluye un medio de soporte, la biopelícula, rizomas y raíces de vegetación emergente (Berglund et al., 2014; Vymazal, Dvoř kov  Březinov , Koželuh, & Kule, 2017).

Algunos estudios en Argentina y Colombia han demostrado la presencia de los PPCPs en las aguas superficiales, entre los más comúnmente detectados se encuentran dos fármacos: carbamazepina (Cbz) y sildenafil (Sil) (Elorriaga, Marino, Carriquiriborde, & Ronco, 2013b) y un producto de cuidado personal: metilparabeno (Mp) (Gracia-Lor, Martínez, Sancho, Peñuela, & Hernández, 2012). Teniendo en cuenta esta información, la presente investigación se enfoca en el estudio de humedales construidos de flujo subsuperficial horizontal, sembrado con especies tropicales, para remover estos tres contaminantes modelos (Cbz, Sil, Mp) de agua residual sintética que simula las aguas residuales domésticas.



## 1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

En las últimas décadas la vida humana se ha visto revolucionada por el consumo de miles de compuestos orgánicos sintéticos entre los que se destacan los PPCPs (Ortiz de García, Pinto Pinto, García Encina, & Irusta Mata, 2013). La proliferación de estos compuestos y su facilidad de acceso ha aumentado significativamente su carga en entornos naturales (Hijosa-Valsero et al., 2016; Wilkinson, Hooda, Barker, Barton, & Swinden, 2017). Como casos particulares en países como Alemania se estimó la generación de 16.000 toneladas anuales de productos farmacéuticos, de los cuales entre el 60 y 80% se consideraban por parte de la comunidad como residuos domésticos (Scheytt, Mersmann, & Heberer, 2006); en Reino Unido, se determinó mediante una encuesta realizada a 400 familias, que más de la mitad de las personas no terminan las prescripciones médicas y de estas el 63 % desechan sus medicamentos a los residuos domésticos, el 22% los regresa a la industria farmacéutica y el 15% restante se desecha en los inodoros (Bound & Voulvoulis, 2005).

En Colombia es precaria la información sobre las estadísticas de producción y consumo de medicamentos (Política Farmacéutica Nacional - Ministerio de Salud y Protección Social, 2012.), sin embargo, autores como García-Torres & Aldana-Becerra, 2016 aseguran que 11,3 de cada 100 colombianos sufren de epilepsia, por lo que el consumo de Cbz tiende a ser elevado. Los impactos ambientales provocados por la inadecuada disposición final de los CE se ven reflejados principalmente en los microorganismos acuáticos (Davoli, Zuccato, & Castiglioni, 2019; Riva et al., 2018). Algunos estudios demuestran que en contacto con especies acuáticas pueden causar toxicidad, mortalidad, atrofia, el deterioro del sistema inmune, hepatotoxicidad, alteraciones reproductivas, defectos de nacimiento, cambios de comportamiento, y carcinogenicidad (Almeida et al., 2017; Matamoros et al., 2017).

Barbosa et al., (2016) y Goldstein (2014) sugieren que problemas como la disminución en el recuento de espermatozoides masculinos, el aumento en los cánceres de testículo, próstata, ovario y de mama, el desarrollo precoz de las niñas, la resistencia a

antibióticos y la inhibición del crecimiento de células embrionarias, podrían ser consecuencia directa de la exposición a PPCPs, sobre todo de fuentes como el agua potable.

Además, la falta de normativas ambientales referentes al vertimiento de este tipo de contaminantes al ambiente hace que el problema de su presencia en los ecosistemas acuáticos se agudice cada vez más. Solo países de alta renta como Estados Unidos y de la Unión Europea han propuesto listados para la vigilancia de sustancias que pueden representar un riesgo significativo para el ambiente (Barbosa, Moreira, Ribeiro, Pereira, & Silva, 2016; Peake et al., 2015). En Colombia no se cuenta con ningún tipo de normativa relacionada con el control de CE presentes en el ambiente, particularmente existe el decreto 3930 de 2010 que reglamenta los usos del agua y residuos líquidos, sin embargo, no existe mención para las sustancias denominadas CE (Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible 2010). También se destaca el decreto 351 de 2014, donde se reglamenta la gestión integral de los residuos generados en la atención en salud y otras actividades, pero no se tiene en cuenta la restricción o regulación de las concentraciones de CE que pueden ingresar a los cuerpos de agua (Ministerio de Salud y Protección Social, 2014). Por otra parte, en la resolución 0631 de 2015 que establece los parámetros y los valores límites máximos permisibles en los vertimientos puntuales a cuerpos de aguas superficiales y a los sistemas de alcantarillado público, se hace mención de los valores límites máximos permisibles de ingredientes activos de los Plaguicidas, sin embargo no se hace mención a los PPCPs.

Son escasos los estudios realizados en el país relacionados con la presencia de PPCPs y otros CE en cuerpos de agua. Recientemente, Bedoya-Ríos, et al., 2018 analizaron la presencia de disruptores endocrinos en el ciclo urbano de la ciudad de Bogotá, encontrando que la Cbz aparece con frecuencia con concentraciones que varían entre 4.30 y 36.9  $\mu\text{g/L}$ . Por su parte, Madera-Parra et al., 2018 evaluaron la presencia y concentración de compuestos farmacéuticos y disruptores endocrinos en el ciclo urbano de la ciudad de Santiago de Cali, encontrando concentraciones de hasta 0.134  $\mu\text{g/L}$  en aguas residuales. Martínez & Peñuela, 2012 y Gracia-Lor et al., 2012, evaluaron la presencia de CE en

embalses del departamento de Antioquia, concentraciones máximas de Mp de 0.537  $\mu\text{g/L}$  fueron detectadas en reservorios utilizados para el suministro de agua.

## 2. JUSTIFICACIÓN

El consumo cada vez más elevado de PPCPs, el metabolismo parcial después de su ingestión y la ineficiencia de los sistemas de tratamiento convencionales hacen que su presencia en el ambiente sea inevitable, originando un riesgo potencial para la salud humana y los ecosistemas (Matamoros et al., 2017). Como se ha mencionado anteriormente algunos países de Europa han llevado a cabo una amplia investigación sobre el comportamiento, el destino y la evaluación de tecnologías alternativas para la remoción de PPCPs. Sin embargo, en América Latina, estos estudios son limitados (Almeida et al., 2017; Tejeda, Torres-Bojorges, & Zurita, 2017).

Por lo tanto, teniendo en cuenta las diferencias en el clima, la hidrología, la demografía de la población y las estadísticas de uso de los PPCPs y su presencia en cuerpos de agua, se hace necesario recoger datos regionales, para generar información y desarrollar tecnologías de tratamiento eficientes. Es importante mencionar que la mayor parte de las fuentes superficiales de Colombia proporcionan agua para el consumo humano, sin embargo son también receptores de grandes volúmenes de aguas residuales urbanas. Por esta razón, es importante monitorear la calidad del agua, específicamente para aquellos PPCPs utilizados en aplicaciones humanas y hogares con el fin de tener mejor conocimiento de su presencia en las fuentes de agua.

Las tecnologías estudiadas hasta el momento para remover CE son escasas, y la mayoría de los estudios evaluados se llevan a cabo a escala de laboratorio (Gavrilescu, Demnerová, Aamand, Agathos, & Fava, 2015b; Mashayekh-Salehi & Moussavi, 2016; Tejeda, Torres-bojorges, et al., 2017). Por lo tanto, existe la necesidad de investigar procesos alternativos, que incluyan una escala piloto, capaces de remover compuestos químicos como la Cbz, el Sil y el Mp, con el fin de eliminarlos desde la fuente y evitar efectos negativos sobre la biota acuática la cual presenta una exposición directa y prolongada.

Dentro de los tratamientos propuestos en las últimas dos décadas los humedales construidos han recibido gran atención ya que se demostró que son una forma eficiente de eliminar PPCPs de aguas residuales domésticas (A. Dordio, Carvalho, Teixeira, Dias, & Pinto, 2010a; P Verlicchi et al., 2013; Yan et al., 2016; L. Zhang et al., 2017). Para el área de estudio es preciso levantar información cuantitativa respecto a la remoción de PPCPs mediante esta tecnología, ya que en la actualidad no se cuenta con datos en relación con la investigación propuesta, además resulta relevante reportar la concentración de los PPCPs de interés en un tramo de una de las principales fuentes de agua superficial para Colombia como lo es el río Cauca.

Los resultados obtenidos en la presente investigación ayudaran a determinar el desempeño de un sistema de humedales construidos de flujo subsuperficial horizontal con policultivo de especies tropicales para remover dos fármacos y un producto de cuidado personal y determinar su presencia en cuerpos de agua de la región.

### **3. OBJETIVOS**

#### **1.1 OBJETIVO GENERAL**

Evaluar la eficiencia de remoción de Contaminantes Emergentes presentes en aguas residuales domésticas utilizando un sistema de humedales construidos de flujo subsuperficial horizontal a escala piloto y determinar su presencia en cuerpos de agua de las zonas de estudio.

#### **1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Diagnosticar los niveles de concentración de contaminantes emergentes (compuestos representativos de origen farmacéutico y un producto de higiene personal) presentes en aguas superficiales y residuales urbanas en sitios de interés de la región.
- Evaluar el desempeño de un sistema de humedales construidos de flujo subsuperficial horizontal con policultivo de *Heliconia zingiberales* y *Cyperus haspan* para remover dos fármacos: Carbamazepina y Sildenafil y un producto de cuidado personal: Metilparabeno.
- Evaluar la calidad del agua efluente de los humedales construidos en relación con la normatividad ambiental vigente para vertimiento de aguas residuales domésticas.

## 2. MARCO TEÓRICO

### 2.1 CONTAMINANTES EMERGENTES (CE)

Los CE también conocidos como: Contaminantes de emergencia (CEC), Microcontaminantes (MPs), Contaminantes prioritario (PP), Sustancias tóxicas persistentes (PTS) o sustancias de muy alta preocupación (SVHC), (Li, Zhu, Ng, & Tan, 2014a; Sauvé & Desrosiers, 2014), son términos que describen a aquellos contaminantes que son el resultado del uso excesivo de sustancias químicas o biológicas (Pal, He, Jekel, Reinhard, & Gin, 2014). Asimismo, Sauvé & Desrosiers, 2014 los definen como productos químicos sintéticos o materiales de origen natural, que están presentes en diferentes compartimentos ambientales y cuya toxicidad o persistencia pueden alterar significativamente el metabolismo de un ser vivo.

Dentro de los CE existen al menos tres categorías que los abarcan (Houtman, 2010). La primera categoría comprende los compuestos sintéticos que son introducidos recientemente al ambiente. La segunda categoría incluye los compuestos introducidos durante un periodo considerable de tiempo, pero cuya detección es resiente. La tercera categoría consiste en compuestos ampliamente estudiados, reconociendo sus potenciales efectos adversos en los ecosistemas o seres humanos.

Todos estos contaminantes están incluidos dentro de un diverso grupo de compuestos utilizados cotidianamente, que se dividen de acuerdo a diferentes fuentes y características (Guzmán et al., 2019). En el registro de la sociedad americana de química se tiene identificado cada compuesto químico descrito en la literatura, mediante el número de registro CAS por sus siglas en inglés (Chemical AbstractsService). Según CAS, 2018 se tenía un total de 76 millones de compuestos químicos; aproximadamente 8 millones de estas sustancias están disponibles comercialmente y tan solo el 4.35% (348,000) de estos se encuentran inventariados o regulados por organismos de control. Este gran volumen de productos químicos representan un riesgo ambiental ya que muchos comienzan a ser

detectados como CE una vez ingresan a las fuentes hídricas mediante el ciclo urbano del agua (Guzmán et al., 2019).

## **2.2 CLASIFICACIÓN DE LOS CONTAMINANTES EMERGENTES**

Dentro de los tipos de CE se tienen tranquilizantes, antibióticos, antidepresivos, productos de cuidado personal, compuestos fluorados, drogas ilícitas, disruptores endocrinos y nanomateriales; su clasificación en la literatura es variada y dependiente de criterios como: origen, persistencia ambiental, toxicidad humana y ecotoxicidad, por tanto es factible la clasificación en tres tipos principales (Arrubla, 2016):

### **2.2.1 Orgánicos persistentes**

Catalogados como uno de los principales grupos de CE en el ambiente debido a que poseen propiedades tóxicas, además de ser resistentes a la degradación, se bioacumulan y pueden ser transportados entre las diferentes fronteras de los ecosistemas y sus matrices. Frecuentemente son compuestos semivolátiles halogenados los cuales son manipulados como pesticidas u otros combinados industriales como los retardantes de llama. Gran cantidad de estos persisten comercialmente y por lo tanto son clasificados como productos químicos de alto volumen de producción (Alharbi, Basheer, Khattab, & Ali, 2018).

### **2.2.2 Inorgánicos**

En dicha sección se incluyen conglomerados de metales pesados como plomo (Pb), mercurio (Hg) y arsénico (As), los cuales son los más representativos en la literatura, adicionalmente presentan subproductos que tienen afectaciones directas en el sistema endocrino (Miyagusku, Morgano, Rabonato, Quintaes, & Milani, 2013).

### **2.2.1 Productos Farmacéuticos y de Cuidado Personal**

Los CE más estudiados en la literatura son los productos farmacéuticos, seguidos de los productos para el cuidado personal (Guzmán et al., 2019). Estos son un conjunto diverso de sustancias químicas que incluyen fármacos, productos de aseo personal y



cosméticos, denominados comúnmente PPCPs (debido a la expresión en inglés *Pharmaceuticals and Personal CareProducts*). Las denominaciones descritas se pueden encontrar, entre otras bases de datos, en la base de datos de la EPA (“EPA Archives,” 2016).

Los fármacos (*Pharmaceuticals – P*) correspondiente a los naturales o de síntesis, son utilizados en fases terapéuticas humanas y animales. En cuanto a los productos de cuidado personal (PCPs) están basados en productos de síntesis multifuncionales en donde podemos encontrar lápices labiales, lociones, cremas corporales, fragancias, tinturas para el cabello, entre otras. Cada conjunto presenta condiciones de impacto en la salud humana y en el ambiente, algunas específicas y otras compartidas, por tanto, estos contaminantes pueden permanecer a más de un grupo según los criterios de clasificación (Janna, 2011).

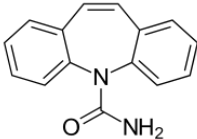
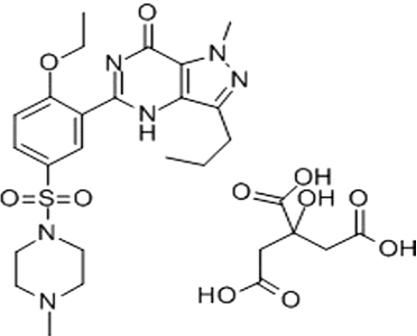
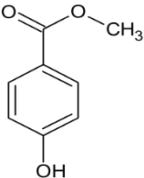
En la Tabla 1 se muestran definiciones y clases de losPPCPs de interés, mientras en la Tabla 2 se indican sus estructuras químicas y códigos CAS.

**Tabla 1.** Definición de Fármacos y Productos de Cuidado Personal de interés

Clase de CE	Nombre	Definición
<b>Fármacos</b>	Carbamazepina	Antiepiléptico que actúa directamente sobre el sistema nervioso central.
	Sildenafil	Sustancia química utilizada para la disfunción eréctil y la hipertensión arterial pulmonar.
<b>Producto de Cuidado Personal</b>	Metilparabeno	Sustancia química utilizada en un diverso grupo de productos de la industria alimentaria y de cuidado personal, como artículos de tocador y cosméticos, que funcionan como aditivo conservante y un agente microbiano respectivamente.

Consulta Base de datos (PubChem, 2018)

**Tabla 2.** Propiedades físicas y químicas de Fármacos y Productos de Cuidado Personal de interés

Propiedades	Carbamazepina	Sildenafil	Metilparabeno
<b>Estructura molecular</b>			
<b>Formula química</b>	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O	C <sub>28</sub> H <sub>38</sub> N <sub>6</sub> O <sub>11</sub> S	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>
<b>CAS</b>	298-46-4	171599-83-0	99-76-3
<b>W<sub>s</sub> (mg/L) a 25°C</b>	18	3500	2500
<b>pK<sub>a</sub></b>	<2.3> 13.9	4.0; 8.8	8.4
<b>Log K<sub>ow</sub></b>	2.45	2.75	1.96
<b>Log K<sub>oc</sub></b>	2.7	3.5	2.4

CAS, número de registro de servicio de extractos químicos; W<sub>s</sub>, solubilidad en agua; pK<sub>a</sub>, logaritmo negativo de la constante de ionización de un ácido; Log K<sub>ow</sub>, coeficiente de partición octanol-agua; log K<sub>oc</sub>, coeficiente de partición de carbono orgánico en el suelo. Adaptado (Delgado, Navarro, Marino, Peñuela, & Ronco, 2019).

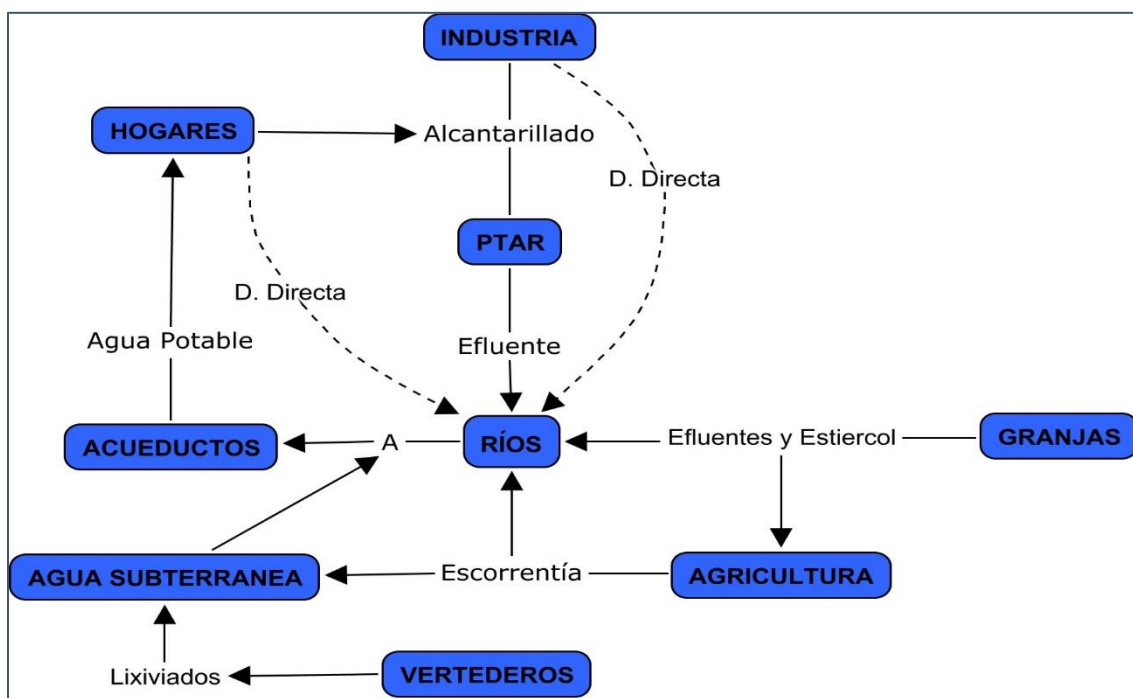
### 2.3 FUENTES Y RUTAS DE LOS CONTAMINANTES EMERGENTES

Los contaminantes de origen humano pueden ingresar a los cuerpos de aguas superficiales y subterráneas como consecuencia de las emisiones de fabricación y eliminación de desechos (p. Ej., Incineración, vertederos), descargas de efluentes (p. Ej., industriales) o bien sea por descargas intencionadas (p. Ej., pesticidas, escorrentía de lodos cloacales) y la acción del consumidor (donde se abarca tanto la degradación del cuerpo

como la eliminación intencional de una gama extensa de productos químicos antropogénicos, como los PPCPs) ; este conjunto de fuentes mencionadas son catalogadas como las principales vías potenciales de emisión de contaminantes (Daughton, 2004).

Los CE ingresan por una lista inagotable de fuentes al ambiente, entre las que se destacan las PTAR y las aguas residuales domesticas urbanas no tratadas, además, se contemplan otros orígenes como la escorrentía agrícola, ganadería, efluentes hospitalarios y de la industria (ver Figura 1). Los vertimientos sobre los cuerpos de agua provocan una constante inyección de CE, muchos de los cuales presentan propiedades pseudo-persistentes puesto que son introducidos continuamente en el ambiente pero a un nivel bajo que supera la tasa de eliminación o transformación, uno de los factores que contribuye a esta inyección permanente en el ambiente es la obstaculización que sufren las PTAR, tal y como se menciona anteriormente, debido a los procesos de tratamiento convencionales (fisicoquímicos y biológicos) los cuales no están específicamente diseñados para eliminar dichos compuestos (Ribeiro, Nunes, Pereira, & Silva, 2015).

Por otro lado, los vertimientos puntuales de la industria farmacéutica en su fase de producción son altamente estudiados para la determinación de afecciones ambientales (Guzmán et al., 2019). Para países de alta renta son estrictas y por normatividad las sustancias emitidas al ambiente son mínimas (Kruopienė & Dvarionienė, 2007). Sin embargo, en países de media y baja renta, las emisiones son en muchos casos descontroladas y la inyección de estos en el ambiente crea modelos de enfermedades potencialmente inusuales (Yavuztürk, Bucak, & Özilgen, 2018).



**Figura 1.** Fuentes y Rutas de los Contaminantes Emergentes. Adaptado (Petrovic & et al., 2009)

## 2.4 APOORTE DE CONTAMINANTES EMERGENTES DESDE SISTEMAS URBANOS

El uso de productos sintéticos como fármacos y de cuidado personal han revolucionado las actividades cotidianas mejorando la vida moderna, convirtiéndose así en componentes precisos de una sociedad saludable, que sustenta a una población de humanos y animales sanos, catalogándose como los principales contaminantes emergentes derivados de las actividades urbanas (John Wilkinson, Hooda, Barker, Barton, & Swinden, 2017). La creciente oferta de fármacos en la última década lo hacen un bien de consumo masivo, sujeto a leyes, técnicas de producción y fijación de precios como mercancía, (Bardey, Bommier, & Jullien, 2010; Troyer & Krasnikov, 2011). Así el consumo y la aplicación de farmacéuticos varía de un país a otro (Verbrugh, 2003) al igual que el grado de contaminación aportado por cada sistema urbano.

El consumo medio per cápita de productos farmacéuticos por año en el mundo se estima alrededor de 15g y en países de alta renta se encuentra entre 50 y 150g (Alder et al., 2006). Aún más preocupante, un alto porcentaje de los fármacos no consumidos tienen una mala disposición final, desechándolos directamente por el inodoro tal y como lo expone anteriormente (Bound & Voulvoulis, 2005; Scheytt et al., 2006). De esta manera se tiene el punto de convergencia en el sistema de alcantarillado entre los fármacos consumidos y los desechados, creando un modelo de concentraciones cada vez más elevado, puesto que la vía más frecuente de incorporación de estos compuestos al ambiente es el consumo, seguido de la excreción, pasado por un sistema de recolección o alcantarillado que deriva en el tratamiento y liberación del efluente en fuentes superficiales. Lo que aporta un elevado grado de contaminación dado que la mayoría de estos productos no se degradan completamente aun después de su aplicación, resultando algunas formas inalteradas de estos compuestos o metabolitos (Zhang, Geißen, & Gal, 2008).

## **2.5 RIESGOS AMBIENTALES Y EN LA SALUD HUMANA**

Desde el siglo pasado se vienen estudiando efectos adversos de productos farmacéuticos en las aguas residuales municipales. Uno de los primeros autores que publicó dicho peligro para el ambiente fue Stumm-Zollinger & Fair, 1965. Sin embargo, es a partir de 1990 que se hace posible cuantificar un conjunto de estas sustancias, debido al desarrollo tecnológico que se presenta en esa época, además del interés científico por el conocimiento toxicológico e impacto sobre los organismos acuáticos (Desbrow, Routledge, Brighty, Sumpter, & Waldock, 1998; Kolpin et al., 2002; Snyder, Villeneuve, Snyder, & Giesy, 2001). En la primera investigación amplia de medicamentos y derivados en el agua, (Ternes, 1998), reportó que un 80% de 32 medicamentos seleccionados fueron detectados en el efluente de la PTAR, adicionalmente 20 medicamentos en fuentes superficiales como arroyos y ríos.

Los CE y en especial los fármacos están diseñados para resistir a la inactivación antes de realizar su función, es decir cumplir con su efecto terapéutico, estos están pensados para tener un modo de acción fisiológico, sin embargo son estas propiedades las que le confieren

efectos de bioacumulación y toxicidad en los sistemas acuáticos y terrestres (Fent, Weston, & Caminada, 2006). Además, un grupo de estos compuestos en constante estudio están ligados al problema de salud causado por CE que presentan efectos disruptivos endocrinos los cuales actúan sobre organismos, trayendo consigo efectos negativos en el desarrollo, reproducción, neurología y el sistema inmunológico en humanos y la vida silvestre (UNESCO, 2015). De estos se tienen identificados un total de 1036 CE en la Red NORMAN, 2016 de los cuales se enfatizan en los surfactantes, productos farmacéuticos y de cuidado personal, aditivos de gasolina, biocidas, plaguicidas y sus productos de degradación entre otros compuestos considerados como disruptores endocrinos comprobados o sospechosos.

Para comprender los impactos de los PPCPs de interés es necesario repasar las principales características. La metabolización en el cuerpo humano se da en diferentes grados, variando significativamente, así por ejemplo, la Cbz administrada de forma oral se absorbe en un 72%, mientras que el 28% no se modifica y es excretada (RxList, 2006). El fármaco Sil es excretado en proporciones del 80% (Scaglione, Donde, Hassan, & Jannini, 2017). Mientras que para los parabenos al ser un inhibidor bacteriano ampliamente utilizado en PCP, no es ingerido generalmente, entonces la metabolización inicia una vez son aplicados dérmicamente donde se absorben e hidrolizan parcialmente (Nowak, Ratajczak–Wrona, Górka, & Jabłońska, 2018).

La Cbz posee una vida media entre 47 y 328 días, con propiedades recalcitrantes de manera que es propuesta como un marcador antropogénico en cuerpos de agua, debido que junto al diclofenaco son los residuos farmacéuticos mayormente detectados sobre cuerpos de agua (Clara et al., 2005). En este mismo sentido Oldenkamp, 2019 concluye que las AR, debido a la exposición de carbamazepina en humanos, generalmente aumentaron la concentración de 10 a 20 veces en los últimos 20 años.

Por otro lado, el Sil es inhibidor potente de la fosfodiesterasa tipo 5 (PDE5), que comercialmente mediante la prescripción oral sirve para la disfunción eréctil, este se metaboliza a diversos metabolitos por biotransformación, por tanto, se supone que muestra

diversidad de metabolismo entre las especies, así por ejemplo, en humanos se generan 9 metabolitos (Lee, Kim, & Yoo, 2011). En humanos el Sil actúa contra las enzimas de la PDE5, pero las similitudes entre la PDE5 y otras isoformas de la PDE, en términos de secuencias aminoácidos y propiedades bioquímicas, podrían dar como resultado otra inhibición no específica con otras PDE de otros tejidos, dando lugar a eventos adversos para el cuerpo humano (Scaglione et al., 2017).

La adición de parabenos en los productos de cuidado personal, alimentos y productos farmacéuticos se ha convertido en una práctica común en todo el mundo (Soni, Taylor, Greenberg, & Burdock, 2002). En consecuencia, su producción ha aumentado drásticamente, teniendo afecciones directas sobre cuerpos de agua, generando absorción de parabenos por parte de animales acuáticos (Błędzka, Gromadzińska, & Wąsowicz, 2014; Xue, Xue, Liu, Adams, & Kannan, 2017). En estudios más recientes, se ha establecido la aparición extendida de estos compuestos y sus metabolitos en peces, pastos marinos, invertebrados, macroalgas marinas, agua de mar, manglares y sedimentos oceánicos (Xue et al., 2017).

La presencia de parabenos en el ambiente humano es ubicua, debido al estilo de vida de las personas, se han cargado con sustancias químicas las cuales alteran el cuerpo humano y lo hace susceptible a procesos anormales de funcionamiento. Los parabenos se metabolizan en el organismo según Abbas et al., 2010. No obstante se ha demostrado presencia de parabenos no metabolizados en tejidos de cáncer de mama en mujeres, generando discusión acerca de su actividad carcinogénica (Darbre et al., 2004).

El parabeno con un rango de mayor uso, por su fácil síntesis y menores costos es el Mp así es demostrado en análisis particulares que se realizaron aleatoriamente a PCP. En 52 productos analizados de cuidado personal encontraron con mayor frecuencia que el conservante más utilizado con un 77% fue el Mp (Guo, Wang, & Kannan, 2014). Mientras que, en Dinamarca se encontró que de 741 productos de cosméticos infantiles el 36% contiene Mp (Eriksson, Andersen, & Ledin, 2008). Además, se catalogan a los parabenos como un grupo de sustancias químicas disruptores endocrinos, pues su influencia en el

sistema endocrino humano es particularmente importante, debido a que generan interrupción de la homeostasis endocrina que podría llevar a implicaciones multidireccionales, que finalmente tendrían como objetivo causar daños en la formas físicas y funciones del cuerpo (Nowak et al., 2018).

La cuantificación del riesgo se establece como una herramienta de detección, para la evaluación específica de la ubicación del riesgo de los PPCPs para la salud humana y ambiental (Oldenkamp et al., 2013). Para análisis de riesgo en las muestras de agua se utiliza un cociente de riesgo (HQ), estos se calculan para cada compuesto de interés antes y después de cada tratamiento, entre la concentración de PhAC que es el valor de cada compuesto en la muestra de aguas obtenidas antes y después del tratamiento de aguas residuales y la concentración predicha sin efecto (por sus siglas en inglés *Predicted no effect concentration*), la cual corresponde a los valores de LC<sub>50</sub> o EC<sub>50</sub> (concentración a la cual el 50% de los organismos exhibió un efecto adverso específico) por un factor de incertidumbre, el cual se establece generalmente igual a 1000 (Sanderson et al., 2004).

Los PPCPs en general presentan características fisiológicas, tienden a generar efectos adversos sobre la salud humana y del ecosistema, de forma que son recalcitrantes y endocrinos. Aun se necesita más estudios para entender la problemática generada por las altas concentraciones que existen entre los compartimientos ambientales, la toxicidad de los metabolitos y mezclas, los efectos endocrinos y el potencial de bioacumulación y biomagnificación con la finalidad de identificar con exactitud el riesgo potencial que estos representan (Ávila & García, 2015).

## **2.6 HUMEDALES CONSTRUIDOS**

Los HC o también denominados artificiales, son sistemas de depuración conformados por lagunas o canales poco profundos (<1 m) plantados generalmente con vegetales propios de las zonas húmedas y en los que los procesos de descontaminación tienen lugar mediante las interacciones entre el agua el sustrato sólido, los microorganismos, la vegetación e incluso la fauna (García Serrano & Corzo Hernández, 2008). Son energéticamente eficientes y robustos si se comparan con las tecnologías



convencionales de tratamiento de aguas residuales y pueden incorporarse en un enfoque modular de acuerdo con la dinámica poblacional y las necesidades proyectadas (Nivala et al., 2019). Adicionalmente, requieren mantenimiento y operación menos complejos que las tecnologías convencionales de tratamiento de aguas residuales, haciéndolas prácticas y exequibles para construir en cualquier parte del mundo (Khurelbaatar et al., 2017).

Los HC, tienen como función principal el tratamiento de las aguas residuales, mediante procesos físicos, químicos y biológicos, como volatilización, sorción y sedimentación, fotodegradación, absorción de las plantas y degradación microbiana, que pueden ocurrir simultáneamente, contribuyendo a eliminar varios tipos de compuestos (Zhang, Gersberg, Ng, & Tan, 2014). Lo que ha permitido que sean utilizados adicionalmente para el tratamiento de aguas residuales domésticas, urbanas e industriales, lixiviados de rellenos sanitarios, aguas de drenaje en extracción minera, aguas de escorrentía superficial agrícola y urbana, en la mayoría de los casos utilizados en la etapa posterior al tratamiento convencional. Más recientemente se informa en la literatura que los HC pueden servir como una alternativa rentable y prometedora para la eliminación de una amplia variedad de contaminantes ambientales, como la demanda química de oxígeno, compuestos nitrogenados y fosfatos, metales pesados y contaminantes emergentes como los antibióticos (Ávila et al., 2014; Chen et al., 2016; Li et al., 2014a; Vymazal, 2011). Atendiendo al tipo de circulación del agua, los HC se clasifican en flujo superficial o en flujo subsuperficial.

### **2.6.1 Humedales Construidos de Flujo Superficial**

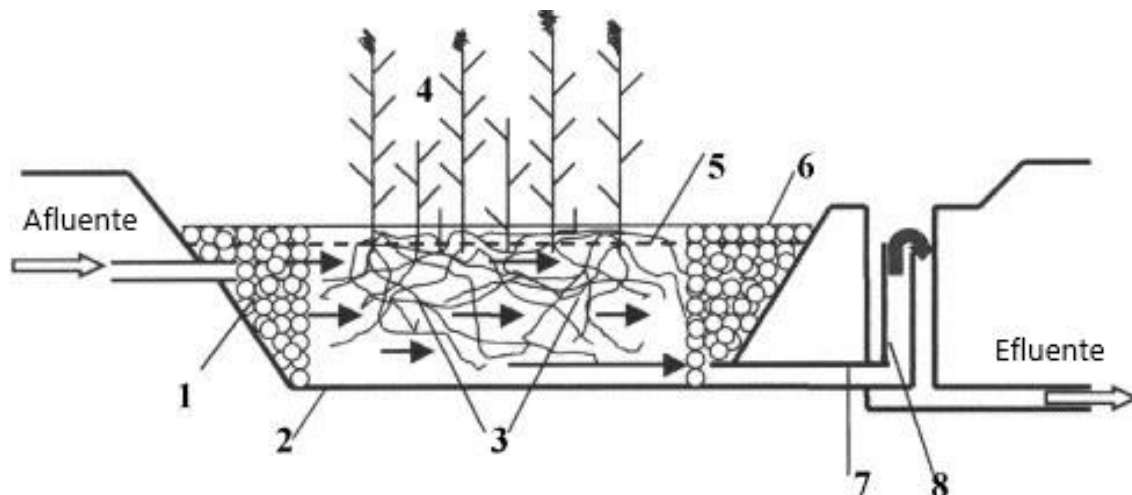
En los sistemas de flujo superficial el agua está expuesta directamente a la atmosfera y circula preferentemente a través de los tallos y las hojas de las plantas. Este tipo de humedal se entiende como una modificación del lagunaje natural con profundidades entre 0.3 y 0.4 m (García & Corzo, 2008). Estos humedales con ambientes poco profundos y lacustres que suelen ser eutróficos o hipereutróficos, caracterizados por una alta demanda de oxígeno en los sedimentos (Kadlec, Wallace, & Wallace, 2008).

### 2.6.2 Humedales Construidos de Flujo Subsuperficial

En los humedales de flujo subsuperficial la circulación del agua es de tipo subterráneo a través de un medio granular y en contacto con las raíces y rizomas de las plantas. La profundidad de la lámina de agua se establece entre 0.3 y 0.9 m. La biopelícula que crece y se adhiere al medio granular y a las raíces y rizomas de las plantas tiene un papel fundamental en los procesos de eliminación de contaminantes. Por lo general se requieren dos meses para que las plantas de humedales y los microorganismos asociados se adapten y se propaguen en humedales de nueva construcción (Hua, Zeng, Zhao, Cheng, & Chen, 2014).

### 2.6.3 Humedales Construidos de Flujo Subsuperficial Horizontal

El sentido de flujo, en un lecho rectangular generalmente, ingresa por la parte superior de un extremo y drenada por el extremo inferior opuesto (ver Figura 2). En este tipo de sistemas el agua circula horizontalmente a través del medio granular, los rizomas y raíces de las plantas. Se caracteriza por funcionar permanentemente inundados, entre 0.05 y 0.1 m por debajo de la superficie y con cargas alrededor de 6 g DBO/m<sup>2</sup>.día (García Serrano & Corzo Hernández, 2008).



**Figura 2.** Humedal de flujo subsuperficial. (1) zona de distribución llena de piedras grandes; (2) forro impermeable; (3) medio de filtración (grava, roca triturada); (4)

vegetación; (5) nivel de agua en la cama; (6) zona de recolección llena de piedras grandes; (7) recolección ; (8) estructura de salida para el mantenimiento del nivel de agua en la cama. Adaptado de Vymazal, 2005.

Se caracterizan por su zona inferior la cual conserva un ambiente anaeróbico, debido a un suministro inadecuado de oxígeno (Camacho, Martínez, Gómez, & Sanz, 2007). Contrario a su zona superior, donde se aprovecha el suministro del oxígeno aportado por, el oxígeno influente, la liberación de oxígeno de la planta (POR) y la reaeración atmosférica (AR) (Huaqing et al., 2016). El oxígeno producido por la fotosíntesis puede ser liberado de las raíces y hojas de las plantas mediante la pérdida de oxígeno radial (ROL). El cual es un proceso complejo en el que el oxígeno atraviesa el aerénquima desde las hojas y los tallos de las plantas, hasta las raíces desde donde se libera.

El microentorno aerobio-anaerobio alterno formado en la zona de las raíces de la planta genera un hábitat adecuado para los organismos aerobios, anaeróbicos y anaeróbicos facultativos (Huang, Cai, Zhong, & Wang, 2013).

## **2.7 COMPONENTES DE LOS HUMEDALES**

Los HC están constituidos por tres principales elementos, la vegetación emergente, el lecho filtrante y los microorganismos (Tejeda et al., 2015).

### **2.7.1 Vegetación**

Las plantas desempeñan un papel fundamental en los sistemas de HC. Estas reducen la velocidad de flujo de las partículas, siendo favorable para la disolución y la adsorción de solutos, para el transporte dentro de la planta, absorber los contaminantes orgánicos y aportar el oxígeno en la rizosfera (Tang et al., 2019). Estas características tiene influencia directa sobre la diversidad y actividad de los microorganismos (Faulwetter et al., 2009; Stottmeister et al., 2003; Paola Verlicchi & Zambello, 2014).

El tipo de vegetación más utilizada en los HC son las macrófitas, dentro de estas se destacan los Helófitos que mantienen contacto con zonas saturadas de agua, por tanto, son

capaces de arraigar en suelos anegados, con una parte sumergida y otra área emergente. Estas son capaces de transportar oxígeno al sistema radicular, debido a que son huecas y contienen canales llenos de aire que se conectan a la atmósfera (Vymazal, 2005). La mayor parte de este oxígeno se consume en las raíces y los rizomas para la respiración, pero al no ser herméticas, se pierde oxígeno en la rizosfera (Brix, 1997).

De acuerdo con el principio de funcionamiento de los humedales construidos de flujo horizontal, la cantidad de oxígeno liberado debería ser suficiente para satisfacer la demanda de degradación aeróbica de las sustancias que consumen oxígeno en las aguas residuales. No obstante, muchos estudios demuestran que la liberación de oxígeno de las raíces de las macrófitas es menor a lo que se necesita realmente para la degradación y que la descomposición anaeróbica y anóxica desempeña un papel trascendental en los humedales de flujo subsuperficial (Brix & Schierup, 1990). Dando como resultado una alta eliminación de sustancias orgánicas debido a que los compuestos se degradan aeróbicamente y anaeróbicamente por las bacterias unidas a las raíces y rizomas (Vymazal, 2005).

### **2.7.2 Sustrato o lecho filtrante**

El sustrato es un componente determinante en el funcionamiento de los HC, debido a que desempeña un papel integrado de las funciones físicas, químicas y la eliminación de los contaminantes (incluida filtración, la adsorción y biodegradación) (Yang, Zhao, Liu, & Morgan, 2018). Por tanto, la selección adecuada de los sustratos mejora significativamente las eficiencias. Por otro lado los dos factores determinantes en la práctica para seleccionar el tipo de sustrato son el costo y la disponibilidad local (A. V. Dordio & Carvalho, 2013).

Para mejorar el rendimiento del sistema se debe entrar en detalle a las propiedades físicas (tamaño de partícula, porosidad, conductividad hidráulica, etc.), químicas y biológicas de los sustratos. Por ejemplo, la selección de un sustrato más fino como arena mejora las eficiencias en los humedales construidos, más sin embargo causan una obstrucción rápidamente. En asuntos de obstrucción del material filtrante en diseños de humedales Knowles, Dotro, Nivala, & García, 2011 recomendó las distribuciones de

tamaño de los medios filtrantes en función de revisión de numerosas pautas de diseño. De la misma manera los sustratos deben ser lo suficientemente fuertes para resistir condiciones de operaciones variables, como la composición química y flujo de las aguas residuales a tratar, sin presentar mayores variaciones (A. V. Dordio & Carvalho, 2013).

El suelo, la arena y la grava son los sustratos tradicionales en los HC, debido a dos factores claves, el bajo costo y su retención de contaminantes. Además de ser el sustrato para los contaminantes convencionales de las aguas residuales (Carbono orgánico, N y P), los HC con un sustrato de grava también han sido empleados para la eliminación de CE como la Cbz(Matamoros, García, & Bayona, 2005).

### **2.7.3 Microorganismos**

El tratamiento biológico está a cargo de los microorganismos. En la zona superior de los HC donde predomina la presencia del oxígeno liberado por las raíces de las plantas y la difusión atmosférica, se desarrollan colonias de microorganismos aerobios. En el resto del lecho granular predominan la presencia de organismos anaerobios y anóxicos. Dentro de los principales procesos de degradación por parte de los microorganismos se encuentra la de la materia orgánica, eliminación de nutrientes y desinfección (Arias Triguero, 2004).

Las bacterias heterótrofas aeróbicas dominan la degradación de la materia orgánica soluble. En otro orden las bacterias amonificantes son señaladas de la degradación de compuestos orgánicos que contienen nitrógeno en condiciones aeróbicas (Cooper, Job, Green, & Shutes, 1996). Estos dos grupos bacterianos consumen sustancias orgánicas, pero el metabolismo acelerado de las heterótrofas, las determinan como las principales responsables de la reducción de la DBO<sub>5</sub>(Vymazal, 2005).

## **2.8 VEGETACIÓN ESTUDIADA**

### **2.8.1 *Heliconia zingiberales***

La familia Heliconiaceae compuesta por un solo género, con cerca de 200 a 250 especies de origen neotropical, que se distribuyen desde el norte de México hasta el sur de

Brasil. Solo un pequeño grupo paleotropical, con aproximadamente seis especies, es endémico de las islas del Pacífico (Berry & Kress, 1991). Las heliconias son plantas herbáceas erectas perennes, con rizomas simpodiales (Cronquist, 1981), poseen un pseudotallo formado por la unión de los pecíolos o láminas foliares, con alturas que varían de menos de 1 a 7 m, dependiendo de la especie (Dahlgren, Clifford, & Yeo, 1985). Las hojas son dísticas, con una vaina basal larga y un pecíolo largo y expandido (Cronquist, 1981). La inflorescencia es terminal, erecta o colgante, compuesta de brácteas en un plano o dispuestas en espiral. Cada bráctea constituye e involucra un rizo con muchas flores. Las brácteas son hojas modificadas, cimbiformes o lanceoladas conduplicadas, con coloración variable, al igual que su, tamaño, disposición, textura y número, algunas de estas características se usan en la clasificación de subgéneros (Andersson, 1992; Berry & Kress, 1991; Cronquist, 1981).

### **2.8.2 *Cyperus haspan***

Es una especie de planta palustre, del género *Cyperus*, de la familia de las ciperáceas, que se destaca por su rápido crecimiento, tallos pequeños formando penachos, su altura oscila entre 0.30 - 0.60 metros con pocas vainas sueltas en la base, además de formar inflorescencia ramificada que tiene pocas brácteas estrechas similares a hojas y espiguillas en racimos de tallo largo y corto, lineares de hasta 2 centímetros de largo. Crece fácilmente en el trópico, puede encontrarse en profusión en marismas, pantanos, márgenes de lagos y estanques, a lo largo de las acequias húmedas y en otras áreas perturbadas o naturales con aguas poco profundas (Langeland, Netherland, & Haller, n.d.)

El *Cyperus haspan* crece bien el clima tropical y subtropical, adicionalmente es una de las plantas más estudiadas y se encuentra en las más productivas de los humedales para los procesos de biorremediación (Matamoros et al., 2005). En Malasia se han reportado altas eficiencias de rendimiento en procesos de biorremediación evaluando la eliminación de DQO, DBO<sub>5</sub> y TSS en HC, sembrados con *Cyperus haspan* y alimentados con aguas residuales provenientes del relleno (Akinbile, Yusoff, & Ahmad Zuki, 2012).

Adicionalmente en caracterizaciones a este tipo de vertimientos de relleno sanitario, se han identificado CE como la Cbz (Eggen, Moeder, & Arukwe, 2010).

### **3. METODOLOGÍA**

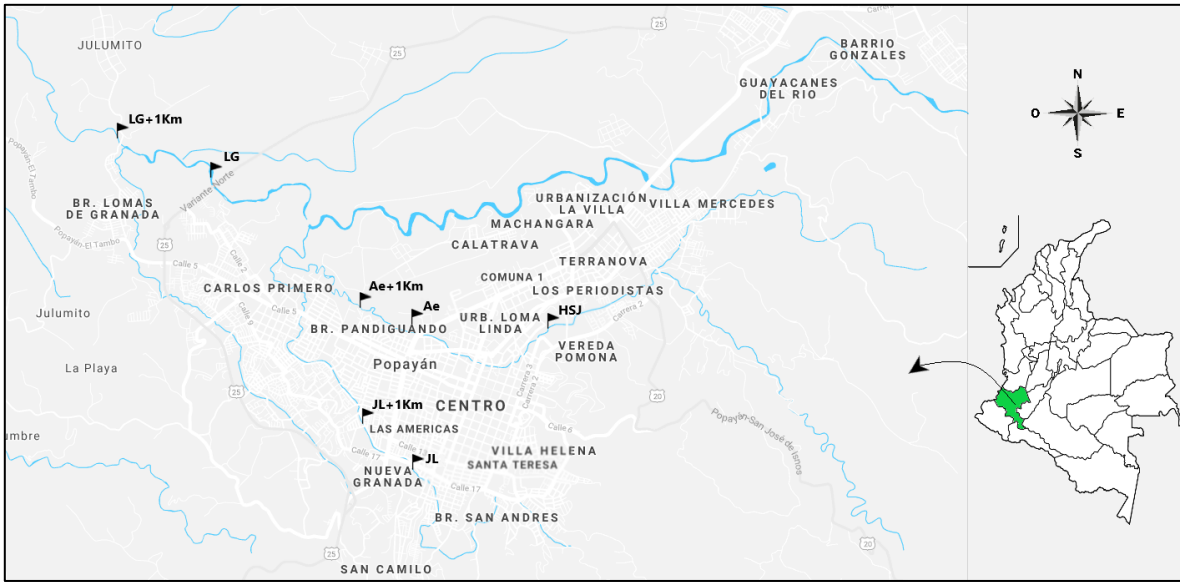
#### **3.1 DIAGNÓSTICO DE LOS PPCPS**

Debido a la poca información que se tiene acerca de la presencia de los PPCPs en cuerpos de agua de la región, se realizó un diagnóstico a las aguas superficiales y aguas residuales domésticas de las ciudades de Popayán y Santiago de Cali para determinar su concentración. A continuación, se describen los puntos donde se tomaron las muestras para su respectiva cuantificación.

##### **3.1.1 Puntos de muestreo en Popayán, Cauca**

Los sitios muestreados en la Ciudad de Popayán, en el departamento del Cauca, se enfocaron sobre tres puntos claves de descargas de aguas residuales urbanas a los ríos Cauca, Molino y Ejido. Un kilómetro después de cada descarga también fue muestreado para determinar la dilución de los compuestos. Además, se tomó una muestra de la descarga de aguas residuales hospitalaria. Estos puntos fueron seleccionados con ayuda de la empresa de acueducto y alcantarillado de la misma ciudad. El vertimiento del Hospital Universitario San José fue elegido para la toma de muestras de aguas residuales hospitalarias, ubicado en la cámara de inspección sobre la calle 10 N con Río Molino, siendo éste el hospital más grande de la Ciudad. Las muestras de las aguas residuales urbanas se tomaron sobre los vertimientos que llegan al Río Molino en la aeronáutica civil y a 1 km después en el cauce del mismo río, sobre el barrio La Isla. Este punto recoge la mayoría de los vertimientos de la parte norte de la ciudad. El Río Ejido se muestreo sobre el vertimiento del barrio José Hilario López, en la calle 14 con 12, y a 1 km después sobre el puente del barrio Minuto de Dios; este punto recoge los vertimientos de la parte céntrica de la ciudad. El vertimiento de las descargas de la parte sur de la ciudad se muestreo sobre el Río Cauca, ubicado en barrio Lomas de Granada, y su dilución fue evaluada 1 km después, en cercanías a la vereda Julumito, como se observa en la Figura 3, estos puntos recogen la mayoría de los vertimientos de la Ciudad.





**Figura 3.** Puntos de muestreo de la ciudad del Popayán, Cauca: (HSJ) Vertimiento del Hospital Universitario San José; (Ae) Vertimiento Aeronáutica Civil (Rio Molino); (Ae+1km) Barrio la Isla; (JL) Vertimiento del barrio José Hilario López (Rio Ejido); (JL+1km) Barrio Minuto de Dios; (LG) Lomas de Granada (Rio Cauca); (LG+1km) Vereda Julumito.

*3.1.1.1 Fotos representativas de los sitios muestreados en la ciudad de Popayán*

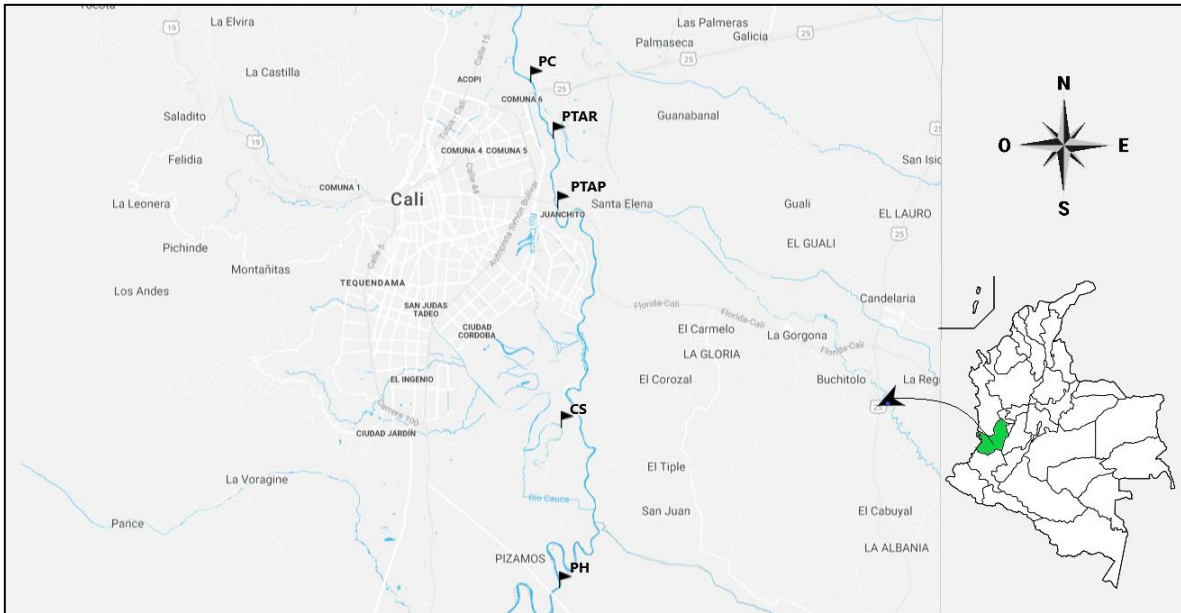




### **3.1.2 Puntos de muestreo en Santiago de Cali, Valle del Cauca**

Los sitios de muestreo en la Ciudad de Santiago de Cali, en el departamento del Valle del Cauca, fueron seleccionados de acuerdo con estudios realizados previamente por el Grupo de Investigación Estudio y Control de la Contaminación Ambiental (ECCA) de la Universidad del Valle. Los puntos de muestreo se enfocaron en el cauce del Río Cauca, la cual es la principal fuente de abastecimiento de la ciudad. Se muestrearon dos puntos sobre el Río Cauca antes de llegar a la bocatoma de la PTAP de Puerto Mallarino que abastece el 60% de la ciudad. Estos sitios se ubican sobre el puente de Hormiguero y sobre el Canal sur, como se muestra en la Figura 4.

El Río Cauca tiene un recorrido de aproximadamente 200 km desde el último punto muestreado en Popayán, en cercanías de la vereda Julumito, hasta el primer punto muestreado en el departamento del valle del Cauca, sobre el Puente hormiguero, en cercanías a la ciudad de Santiago de Cali. En la Tabla 3 se muestra la descripción de los puntos de muestreo en cada una de las ciudades.



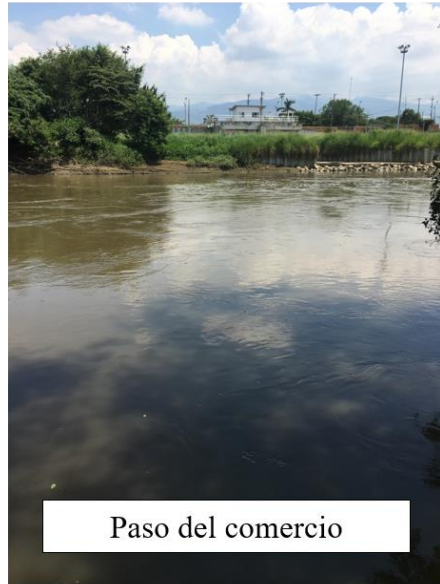
**Figura 4.** Puntos de muestreo de la ciudad Santiago de Cali, Valle del Cauca: (PH) Puente Hormiguero; (CS) Canal Sur; (PTAP) PTAP de Puerto Mallarino; (PTAR) PTAR de Cañaveralejo; (PC) Puente Paso del Comercio.



3.1.2.1 Fotos representativas de los sitios muestreados en la ciudad de Santiago de Cali



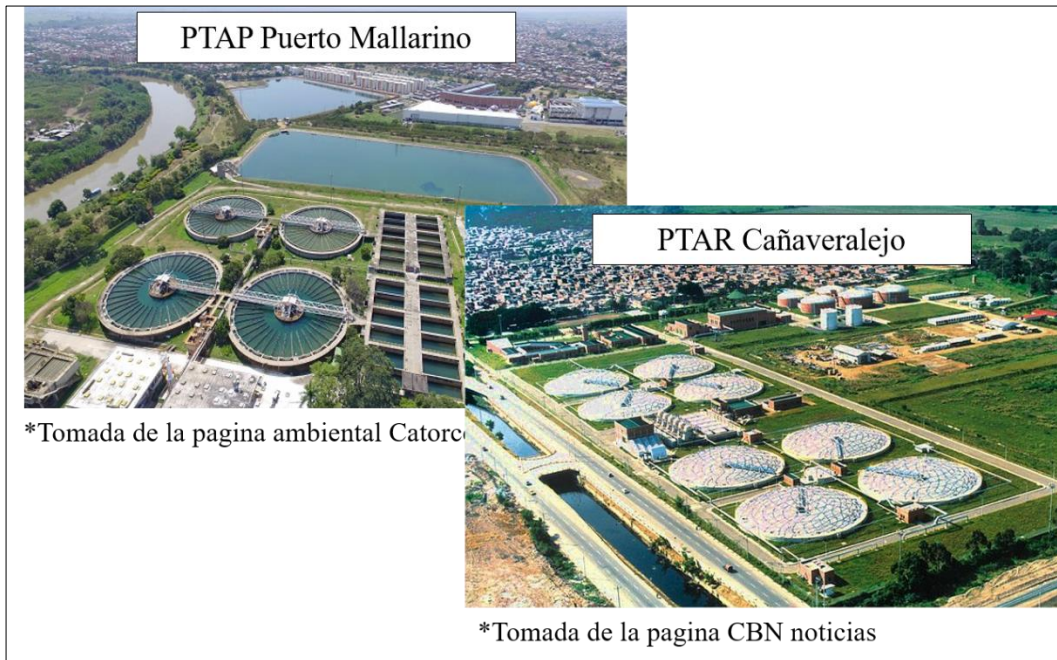
Puente Hormiguero



Paso del comercio



Canal Sur



PTAP Puerto Mallarino

PTAR Cañaveralejo

\*Tomada de la pagina ambiental Catorce

\*Tomada de la pagina CBN noticias

**Tabla 3.** Descripción de los sitios muestreados

Código	Sitio de muestreo	Ubicación	Ciudad	Coordenadas	
				N	W
<i>HSJ</i>	Caja de inspección	Hospital Universitario San José	Popayán	2°26'54.6"	76°36'00.1"
<i>Ae</i>	Rio molino	Aeronáutica civil	Popayán	2°26'52.5"	76°36'48.5"
<i>Ae+1 Km</i>	Rio molino	Barrio la Isla	Popayán	2°27'01.0"	76°37'08.7"
<i>JL</i>	Rio Ejido	Barrio José Ilario López	Popayán	2°26'04.8"	76°36'51.4"
<i>JL+1 Km</i>	Rio Ejido	Barrio Minuto de Dios	Popayán	2°26'18.4"	76°37'08.3"
<i>LG</i>	Rio Cauca	Barrio Lomas de Granada	Popayán	2°27'47.2"	76°38'03.9"
<i>LG+1 Km</i>	Rio Cauca	Vereda Julumito	Popayán	2°28'02.7"	76°38'38.6"
<i>PH</i>	Rio Cauca	Puente Hormiguero	Santiago de Cali	3°18'06.6"	76°28'37.7"
<i>CS</i>	Rio Cauca	Canal del Sur	Santiago de Cali	3°21'52.1"	76°28'23.3"
<i>PPA</i>	Rio Cauca	Bocatoma - PTAP	Santiago	3°26'48.1"	76°28'34.5"

		Puerto Mallarino	de Cali		
<i>PPE</i>	Rio Cauca	Efluente - PTAP Puerto Mallarino	Santiago de Cali	3°26'45.7"	76°28'49.8"
<i>EDA</i>	Rio Cauca	Afluente – PTAR Cañaveralejo	Santiago de Cali	3°28'10.6"	76°28'47.9"
<i>EDE</i>	Rio Cauca	Efluente – PTAR Cañaveralejo	Santiago de Cali	3°28'12.6"	76°28'35.3"
<i>PC</i>	Rio Cauca	Puente Paso del Comercio	Santiago de Cali	3°29'32.5"	76°28'58.0"

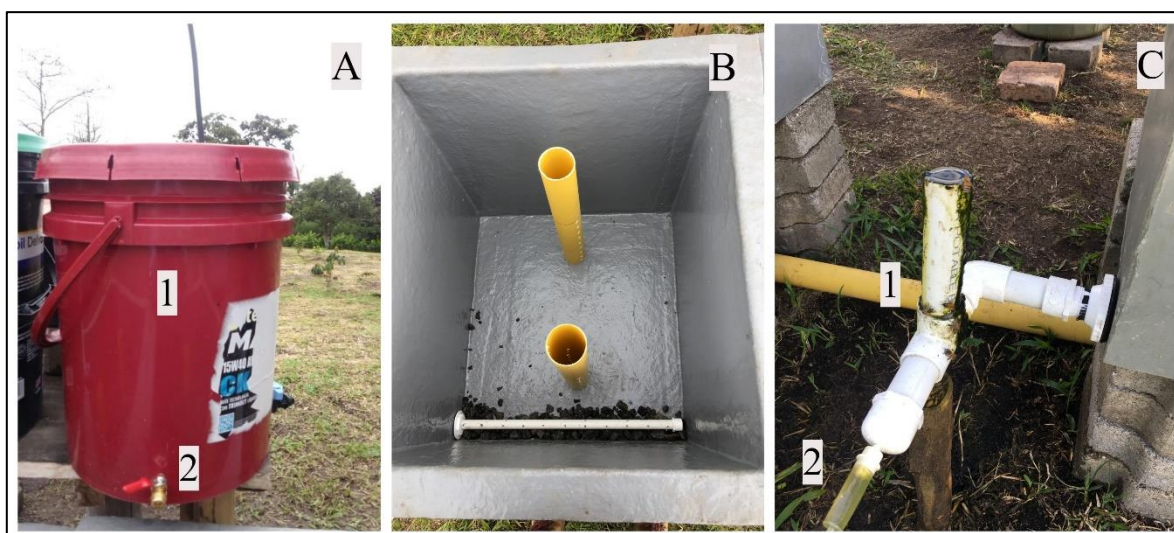
### 3.2 DESCRIPCIÓN DE LAS UNIDADES EXPERIMENTALES A ESCALA PILOTO

Se instalaron cuatro (4) humedales construidos de flujo subsuperficial horizontal a escala piloto, fabricados en fibra de vidrio de 0.60 m de largo por 0.55 m de ancho y 0.60 m de alto (Borrero 1999), manteniendo una pendiente del 1%. Cada humedal contaba con un sistema de entrada, drenaje y salida (ver Figura 5 ). El sistema de entrada se ubicó en el borde superior de cada uno de los humedales. Se utilizaron tanques rígidos herméticos de 25 L y válvulas de cierre lento ubicadas en el extremo inferior de los tanques que permitían la alimentación en continuo del agua residual como se observa en la Figura 5 (A).

El sistema de drenaje consistió en un tubo de PVC de 1/2" de diámetro con perforaciones de 0.5 mm de diámetro cada 0.05 m, el cual se ubicó en el fondo de los tanques en el extremo opuesto al sistema de alimentación sobre una capa de grava de 0.05 m de espesor, con los agujeros hacia arriba como se observa en la Figura 5 (B). El sistema de drenaje se conectó a una tubería ajustable de PVC de 1" de diámetro para mantener el

flujo del agua subsuperficial a una altura de 0.20 m. Un sistema de perfusión macrogotero (venoclisis) se adaptó a la salida de los humedales para realizar la toma de muestras y regular el caudal (ver Figura 5 (C)).

Para realizar el seguimiento del desarrollo de la biopelícula, dos piezómetros de 2” se colocaron a 0.15 m de los bordes internos del humedal. Los tanques se llenaron con grava de 3/4”-1/2” hasta una altura de 0.30 m, la grava fue lavada y desinfectada antes del llenado.

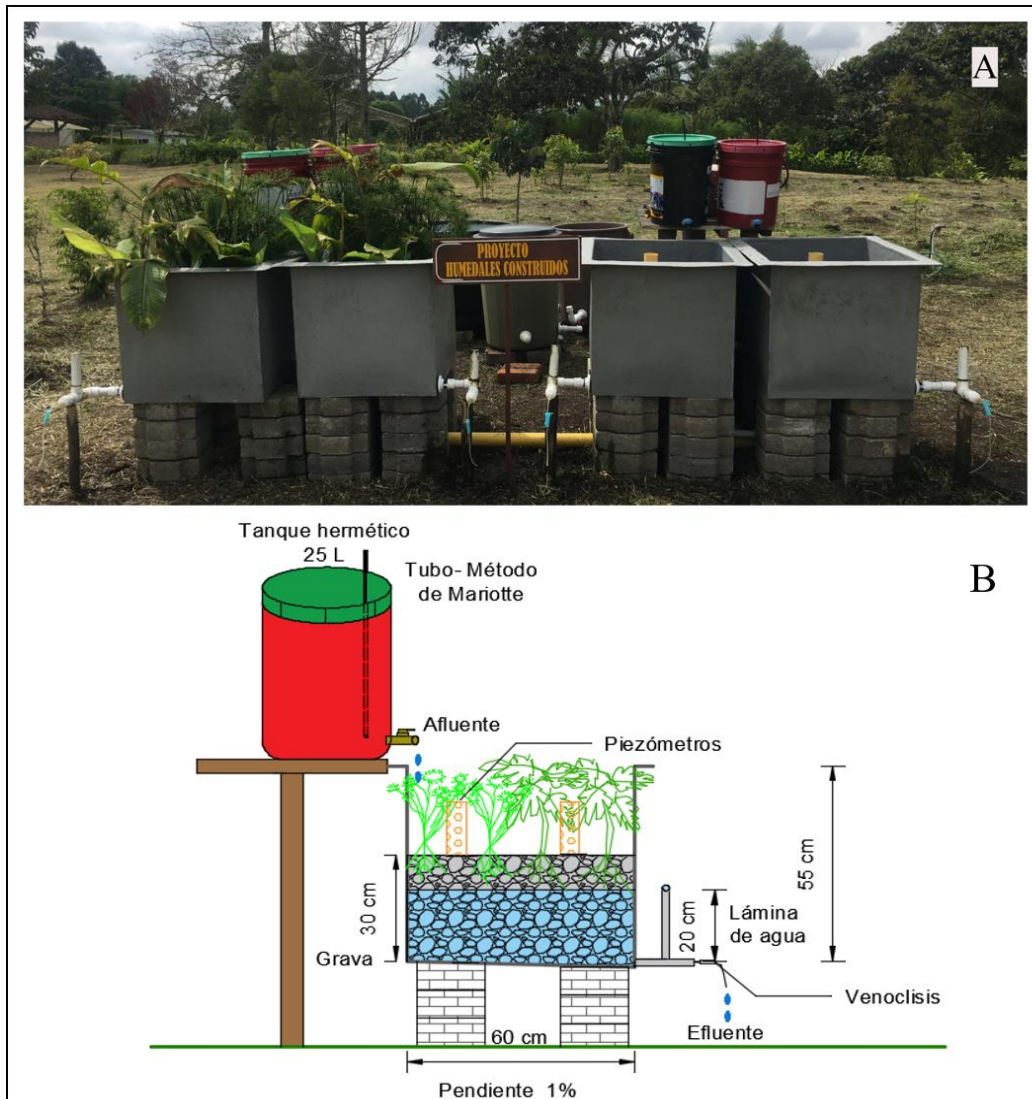


**Figura 5.** Componentes de los sistemas de humedales. (A) Sistema de entrada: (1) tanque de alimentación con capacidad para 25 L; (2) válvula de cierre lento. (B) Sistema de drenaje. (C) Sistema de salida: (1) Tubería ajustable; (2) Sistema de perfusión macrogotero (venoclisis)

Dos (2) humedales fueron sembrados en policultivo con macrófitas típicas de la Zona de estudio (*Cyperus haspan* y *Heliconia zingiberales*), mientras que los otros 2 se dejaron sin plantar, como testigos. Las plantas fueron adquiridas de humedales construidos en funcionamiento. El Papiro enano (*Cyperus haspan*) fue suministrado por el Grupo de Investigación Ciencia e Ingeniería en Sistemas Ambientales “GCISA” de la Universidad del Cauca. La Heliconia (*Heliconia zingiberales*) fue suministrada por la Comunidad de las Hermanas Salesianas.



El montaje de los HC se realizó en el Centro de Estudios en Recursos Vegetales y Biodiversidad La Rejoja, de la Universidad del Cauca, en la vereda La Rejoja, municipio de Popayán (Cauca). En la Figura 6 (A) se muestran los humedales piloto en condiciones ambientales y en la Figura 6 (B) se detalla un esquema de los reactores.



**Figura 6.** (A) Humedales construidos a escala piloto. (B) Esquema de los humedales de flujo subsuperficial horizontal.



### 3.3 PUESTA EN MARCHA DEL SISTEMA DE HUMEDALES

#### 3.3.1 Aclimatación y alimentación del sistema

La biopelícula en el lecho de soporte de los humedales fue desarrollada mediante la alimentación de agua residual doméstica, tomada del efluente de la casa de mayordomía de la finca La Rejoja (ver Figura 7). La incorporación del agua se realizó cada tres (3) días, durante un mes, con el fin de desarrollar un consorcio bacteriano sobre el lecho de grava, manteniendo un funcionamiento en batch. El desarrollo del biofilm se determinó mediante la formación de una delgada película bacteriana sobre la superficie de los piezómetros (Taylor, Casas-zapata, & Ríos, 2013) a los 30 días. Con esta etapa concluida, se realizó la siembra de las plantas macrófitas, se sembraron 9 plantas de cada especie por m<sup>2</sup> Para lograr la aclimatación de las plantas al agua residual y la grava, el sistema se dejó nuevamente en batch durante 30 días.

Finalizado este procedimiento se realizó la alimentación en flujo continuo, con agua residual sintética (ARs) (su preparación se especifica en el numeral 3.2.3 ) durante 30 días, manteniendo un caudal de 15 mL/min para un tiempo de retención hidráulico (TRH) de 3 días; altas eficiencias de eliminación para materia orgánica se han reportado con TRH entre 2 d y 4 d (Li et al., 2014a; Özengin & Elmaci, 2016a).



**Figura 7.** Alimentación con agua residual domestica de la cloaca

### **3.3.2 Estabilización del caudal de alimentación**

Previo al funcionamiento de los humedales se evaluaron diferentes instrumentos y metodologías con el fin de obtener un caudal de alimentación constante, sin requerimiento de energía eléctrica. Para tal fin se comparó la estabilidad del caudal utilizando medidores de flujo de área variable, goteros autocompensantes, reguladores de caudal y la técnica del método del frasco de Mariotte, llevada del laboratorio a escala piloto.

### **3.3.3 Preparación del agua residual sintética**

El agua utilizada en este estudio fue agua residual sintética, que se preparó para simular aguas residuales domésticas pretratadas. Las características de la preparación fueron modificadas de la norma ISO 11733, según lo propuesto por Delgado, Marino, & Ronco, 2018. El ARs fue preparada con agua declorinada, mediante la adición de los reactivos que se presentan en la Tabla 4 para obtener una concentración de DQO de aproximadamente 250 mg/L. Con el fin de lograr una solución homogénea, cada reactivo fue disuelto de forma individual en aproximadamente 100 mL de agua antes de ser mezclados en un volumen final de 84 L, como se muestra en la Figura 8. Para la incorporación de los PPCPs al ARs se preparó una solución stock de 5000 ppm que contenía los tres compuestos: Cbz, Mp y Sil de calidad farmacopea (Parafarm de droguería Saporiti Argentina) en concentraciones de 0.2 mg/L. De esta solución se tomó una alícuota de 3.4 mL que se agregaba al ARs. Estos compuestos y su concentración fueron elegidos con base en las concentraciones registradas en aguas superficiales y aguas residuales urbanas alrededor del mundo (Roberts et al., 2016)

El agua residual sintética dopada con los PPCPs se preparó todos los días durante el transcurso de la investigación, con el propósito de evitar degradación bacteriana que pudiera influir en las concentraciones de los contaminantes evaluados.

**Tabla 4.** Componentes del agua residual sintética según la ISO 11733 modificada

<b>Compuesto</b>	<b>Cantidad (mg/L)</b>
<b>Leche en polvo sin grasa</b>	135
<b>Almidón soluble</b>	65
<b>Acetato de sodio</b>	40
<b>Extracto de levadura</b>	10
<b>Cloruro de amonio</b>	38
<b>Urea</b>	21.5
<b>Fosfato de potasio monobásico</b>	22



**Figura 8.** Preparación del agua residual domestica sintética

### **3.3.4 Preparación de la solución stock de 5000 ppm**

La baja solubilidad de los PPCPs en agua destilada fue una de las limitantes para su incorporación directa en el ARs. Estudios realizados por Delgado et al., 2018 han informado la solubilidad de los PPCPs en metanol y el efecto que causa su incorporación en el ARs. En un volumen de 30 mL de metanol se disolvió inicialmente el Sil, seguido de la Cbz y finalmente el Mp, teniendo en cuenta el orden de solubilidades. Para obtener una concentración de 5000 ppm se adicionaron 0.15 g de cada uno de los PPCPs. La disolución de Sil utilizando la plancha de agitación tardó aproximadamente 1 h, la Cbz y el Mp necesitaron de 10 min y 1 min respectivamente para alcanzar una solución homogénea, un tiempo mucho menor en comparación con el del Sil. La adición de metanol en aguas residuales sintéticas aporta materia orgánica como carbono al sistema, aumentando la DQO. 1 mL de metanol aportan una carga orgánica de 10 mg/L al ARs (Delgado et al., 2018); por lo tanto, la adición de 3.4 mL de metanol a 84 L de ARs, que es el volumen necesario para alcanzar una concentración de 0,2 ppm de los PPCPs en la misma, genera una carga adicional de 34 mg/L, siendo tan solo un 13 % de la DQO del ARs (250 mg/L).

### **3.4 TOMA DE MUESTRAS**

Se realizaron ocho campañas de muestreo en los HC, en los meses comprendidos entre febrero y julio del año 2018. En cada campaña se tenían dos días de muestreo, uno para tomar las muestras afluentes y el posterior, transcurrido el TRH, para el muestreo del efluente. Para tener un punto de referencia de los sistemas, se realizó un primer análisis fisicoquímico del afluente y el efluente, antes de incorporar los PPCPs. En la última campaña se tomaron muestras vegetales y del lecho de soporte para determinar la absorción o adsorción de los compuestos en estudio en la Tabla 5 se muestran las cantidades y pesos muestreados por humedal.

Para determinar la eficiencia de remoción de los PPCPs en los humedales piloto se tomaron muestras de 100 mL del afluente y el efluente de cada humedal, mantenidas a -20 °C hasta el momento de su análisis. Antes de la toma de muestras se dejó correr el agua

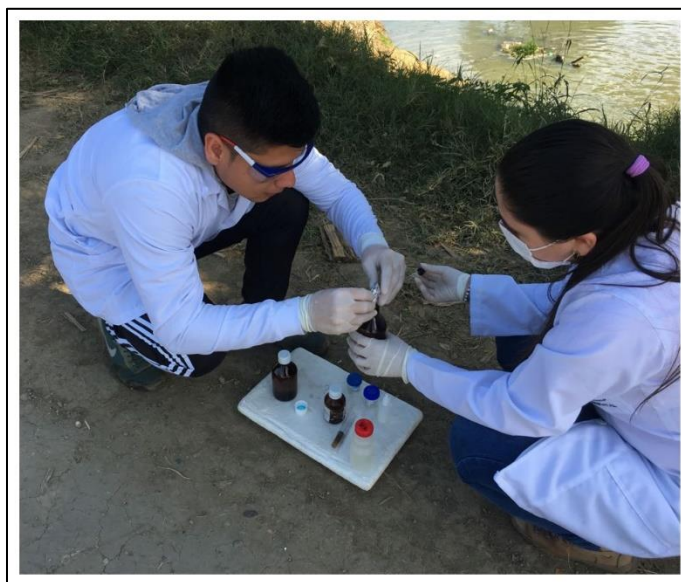
efluente durante 5 min, realizando tres lavados previos con el agua residual a los recipientes recolectores.

Para evitar alterar la estabilidad del sistema, solamente se tomaron muestras de material vegetal al finalizar los muestreos. Se tomó una planta de cada especie por humedal utilizando el método X, el cual consiste en establecer una X sobre el área a muestrear y tomar la planta en el centro de la X tal y como se expone en el manual de métodos de referencia para análisis de plantas (Kalra, 1997). De igual forma se tomaron muestras del lecho de soporte a una profundidad de aproximadamente 0.15 m; para su conservación se puso en contacto con 50 mL de metanol y se mantuvo a 4 °C (para evitar el secado y la ruptura de la membrana celular de las bacterias) hasta el momento de su análisis.

Para la detección de PPCPs en matrices ambientales se recogieron muestras de 200 mL directamente de los ríos, y a la entrada y salida de la PTAR y la PTAP. Fueron agregados a cada muestra Azida de sodio y EDTA en concentraciones de 250 mg/L para evitar el crecimiento bacteriano y reacciones de complejación (ver Figura 9).

**Tabla 5.** Cantidad y peso del material vegetal y sustrato tomados en el muestreo final.

	Material	Cantidad	Peso (g)			
			H1	H2	H3	H4
	<b>Grava</b>	1	9	8.5	9	8.8
<b>Vegetal</b>	<i>Cyperus haspan</i>	1	-	-	13	11
	<i>Heliconia zingiberales</i>	1	-	-	128	142



**Figura 9.** Toma de muestras- diagnostico.

### **3.5 MÉTODOS ANALÍTICOS**

Los análisis de PPCPs se realizaron en un laboratorio certificado, en el Grupo de Diagnóstico y Control de la Contaminación (GDCON), de la Escuela Ambiental, Facultad de Ingenierías, Universidad de Antioquia, mediante cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masas en tándem (LC-MS/MS) los límites de detección de la técnica se muestran en la Tabla 6. El mismo procedimiento se efectuó para el análisis de adherencia de los PPCPs sobre el sustrato y su absorción en el material vegetal.

La determinación de los fármacos en el material vegetal se realizó mediante la técnica validada por el (GDCON). Para ello se trituró y se homogenizó cada planta muestreada por separado. Se pesaron 2 g de muestra homogeneizada colocadas en un tubo de polipropileno de 50 mL. A continuación, se añadieron 15 mL de ácido acético al 1% (v / v) en acetonitrilo junto con 6 g de MgSO<sub>4</sub> anhidro y 1,5 g de acetato de sodio anhidro. Los tubos cerrados se agitaron manualmente durante 1 minuto y se centrifugaron durante 5 min a 5.000 rpm. Se transfirió 1 mL de sobrenadante a un tubo de polipropileno de 2 mL que contenía 150 mg de MgSO<sub>4</sub>-anhidro, 50 mg de amina primaria-secundaria y 50 mg de negro de carbón grafitado para la limpieza. El extracto se agitó manualmente durante 1

minuto y se centrifugó durante 5 minutos a 5.000 rpm. Se transfirió una alícuota del extracto ( $\approx 0,5$  mL) a viales, se secó bajo corriente de nitrógeno y finalmente se resuspendió en el mismo volumen de n-hexano.

Para determinar la calidad del agua afluente y efluente en cada uno de los sistemas de tratamiento a escala piloto se midió *in situ* el oxígeno disuelto, el pH, la conductividad eléctrica, sólidos totales disueltos y la temperatura, utilizando un multiparamétrico marca HI98194 Hanna. Para determinar la carga orgánica, medida como demanda química de oxígeno (DQO) fueron tomadas muestras de agua de 50 mL a la entrada y salida de los sistemas. Las determinaciones de la DQO fueron realizadas en el laboratorio certificado de la Corporación Autónoma Regional del Cauca (CRC).

**Tabla 6.** Límites de cuantificación de los PPCPs mediante la técnica de LC-MS/MS

<b>Detección de los PPCPs en:</b>	<b>Límite de cuantificación</b>
<b>Aguas superficiales y aguas residuales</b>	5.0 $\mu\text{g/L}$
<b>Material Vegetal</b>	50 $\mu\text{g/kg}$
<b>Sustrato</b>	5.0 $\mu\text{g/L}$

### **3.6 CÁLCULO DEL BALANCE DE MASAS DE LOS PPCPs EN LOS HUMEDALES CONSTRUIDOS**

Al final del estudio, se realizó un balance de masas para los PPCPs en los HC. Teniendo en cuenta la masa total de alimentación de los PPCPs, la masa total detectada en el efluente, el total retenido en la biomasa de las plantas y el nivel detectado por adsorción en el sustrato; la pérdida restante de los PPCPs se consideró como la eliminación por otros

mecanismos (biodegradación, biotransformación, etc.). La masa total afluente y el efluente de los PPCPs en los humedales se calcularon a partir del flujo total de entrada y salida durante de los 140 días de estudio. El balance de masas se calculó como sigue (Tejeda, Torres-bojorges, et al., 2017).

*Masa<sub>PPCPs</sub> afluente*

$$= \textit{masa}_{PPCPs} \textit{efluente} + \textit{masa}_{PPCPs} \textit{Planta} + \textit{masa}_{PPCPs} \textit{Sustrato} \\ + \textit{eliminacion} \textit{masa}_{PPCPs} \textit{otros} \textit{mecanismos}$$

### 3.7 ANÁLISIS DE DATOS

La interpretación de resultados experimentales tuvo en cuenta: a) las concentraciones de los compuestos farmacéuticos y el producto de cuidado personal, características de las aguas superficiales y aguas cloacales (para el caso de estudios de campo); b) las concentraciones de los PPCPs antes y después de someterlos al tratamientos en los HC; c) la aplicación de métodos estadísticos multivariados de los resultados experimentales de ensayos de laboratorio y estudios de campo, teniendo en cuenta las variables medidas con programas estadísticos para el procesamiento de datos (Excel, Sigma Plot). En la Tabla 7 se detallan los parámetros de diseño de los humedales, los parámetros físicoquímicos medidos para determinar la calidad del agua del afluente y efluente de los sistemas y las condiciones experimentales evaluadas.

**Tabla 7.** Parámetros de diseño de los humedales, parámetros físicoquímicos medidos y condiciones experimentales evaluadas

Humedal	Código	Especie	Posición	TRH (h)
1- Sin plantar	H <sub>1</sub>	NA	NA	72
2- Sin plantar	H <sub>2</sub>	NA	NA	72
3- Plantado en policultivo	H <sub>3</sub>	<span style="font-size: 2em;">{</span> <i>Cyperus haspan</i> <i>Heliconia</i> <i>zingiberales</i>	Primer tramo	72
4- Plantado en policultivo	H <sub>4</sub>		Segundo tramo	72



Carga orgánica	Conc. PPCPs	Parámetros medidos	Puntos de muestreo	
250 mg/L	0.2 mg/L de cada PPCPs (en su mezcla)	pH, O.D, DQO, temperatura, conductividad y PPCPs	Afluente	Efluente

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1 DIAGNÓSTICO DE PPCPs

En Colombia se precisa de una mayor cantidad de fuentes de información para adquirir el conocimiento acerca de la presencia y distribución en las fuentes de agua de los PPCPs. Como se ha mencionado anteriormente en trabajos anteriores se reportan compuestos farmacéuticos y de cuidado personal principalmente en embalses (Gracia-Lor et al., 2012), siendo la Cbz y el Mp los más estudiados por su amplio uso y efectos perjudiciales para organismos humanos y acuáticos. Por el contrario, el Sil solo es reportado en estudios del área de la salud (Cubillos-Garzón, Casas, & Morillo, 2003; Gómez et al., 2002), sin evidenciar el impacto ambiental generado por sus tasas de consumo (Rocco et al., 2012). Sin embargo, en el área local de estudio la información es nula, por consiguiente, se analizaron dichos PPCPs con el propósito de tener un mejor panorama ambiental acerca de su concentración en las aguas superficiales y aguas residuales domésticas.

#### 4.1.1 Diagnóstico en Popayán, Cauca

Los resultados de concentración por punto de muestreo en la ciudad de Popayán se reportan en la Tabla 8. La mayor concentración de Cbz se presentó sobre los ríos Molino (Ae) y Ejido (JL) con concentraciones de 10.66 y 8.16  $\mu\text{g/L}$ , respectivamente. Su concentración disminuyó en aproximadamente un 80% en las muestras evaluadas a 1 km aguas abajo de los puntos muestreados. La misma tendencia presentó el Mp sobre el río Molino (Ae) con una disminución de concentración aguas abajo de aproximadamente 86% en el punto Ae<sub>+1km</sub>. Sin embargo, en los ríos Ejido y Cauca no se observó esta misma tendencia, manteniendo la concentración estable. Por otro lado, el Sil no presentó mayores variaciones de concentración entre los sitios muestreados.

**Tabla 8.** Concentración de PPCPs en muestras de agua de la ciudad de Popayán

Código	Sitio de muestreo	Concentración ( $\mu\text{g/L}$ )		
		Cbz	Sil	Mp
HSJ	Caja de inspección- Hospital	<0.25	<0.25	2,53
Ae	Rio Molino – Aeronáutica Civil	10,66	1,12	7,24
Ae+1km	Rio molino- Barrio la Isla	<0.25	0,60	0,95
JL	Rio Ejido- Barrio José Hilario López	8,16	1,23	1,57
JL+1km	Rio Ejido- Barrio Minuto de Dios	1,37	0,74	1,09
LG	Rio Cauca- Barrio Lomas de Granada	<0.25	1,81	0,88
LG+1km	Rio Cauca- Vereda Julumito	0,58	1,16	0,80

#### 4.1.2 Diagnóstico en Santiago de Cali, Valle del Cauca

Por un recorrido aproximado de 200 km circula el río Cauca desde la ciudad de Popayán hasta la ciudad de Santiago de Cali. La presencia de Sil y Mp se hizo evidente en la bocatoma de la PTAP Puerto Mallarino (PPA) la cual abastece el 60% de la población de la ciudad (1.500.000 habitantes) (A. Pérez, Amézquita, & Torres, 2012). En este punto se encontraron concentraciones superiores a las determinadas en el punto LG+1km, lo que infiere que durante el recorrido del río entre las dos ciudades hay aporte de aguas residuales con carga de PPCPs, manteniendo casi constante la concentración detectada sobre el primer punto muestreado en la ciudad de Cali (PH) y mostrando un comportamiento persistente o pseudo persistente sobre las fuentes de agua, acorde a lo reportado anteriormente (Jelić, Petrović, & Barceló, 2012). La presencia de Cbz en los puntos PH y la bocatoma de la PTAP no se pudo determinar debido a interferencias analíticas, sin embargo, en las muestras tomadas sobre el canal sur (CS) se evidenció una concentración de 0.60  $\mu\text{g/L}$  (ver Tabla 9).

Por otra parte, en el efluente de la planta potabilizadora (PPE) se encontraron concentraciones entre 1.47 µg/L y 2 µg/L de Cbz y Sil, respectivamente, el Mp se encontró por debajo del límite de detección. Así mismo se detectaron los tres compuestos en el efluente de la planta de tratamiento de aguas residuales (EDE), la cual cuenta con un tratamiento convencional conformado por un sistema de rejillas, desarenador, sedimentador primario y digestores anaerobios de lodos. Estudios realizados en plantas de tratamiento de aguas residuales convencionales similares, muestran eficiencias de remoción inferiores al 30% para Mp (Matamoros, Gutiérrez, Ferrer, García, & Bayona, 2015b), mientras que la Cbz la reportan como contaminante recalcitrante (Zhang et al. 2008). Por lo tanto, como era de esperarse, se hizo evidente su presencia en el río Cauca a 2.5 km (PC) aguas abajo del efluente de la PTAR. Es importante mencionar que los análisis para los puntos muestreados en los afluentes de la PTAP y la PTAR se realizaron de forma directa y no mediante SPE, puesto que se presentaron interferencias analíticas, por lo que se pueden ver alterados los resultados, mostrando un aparente aumento en la concentración de los efluentes como se observa en la Tabla 9.

**Tabla 9.** Concentración de PPCPs en muestras de agua de la ciudad de Santiago de Cali

Código	Sitio de muestreo	Concentración (µg/L)		
		Cbz	Sil	Mp
	<b>Río Cauca</b>			
<b>PH</b>	Puente hormiguero	ND	ND	4,65
<b>CS</b>	Canal sur	0,60	1,60	2,24
<b>PPA</b>	Bocatoma PTAP	ND	1,65	4,10
<b>PPE</b>	Efluente PTAP	1,47	2,03	<0.25
<b>EDA</b>	Afluente PTAR	ND	0,54*	1,34*
<b>EDE</b>	Efluente PTAR	0,70	2,64	2,33
<b>PC</b>	Puente paso del comercio	0,50	0,55	2,71

ND: No determinado por interferencias analítica. \*Determinadas por inyección directa.

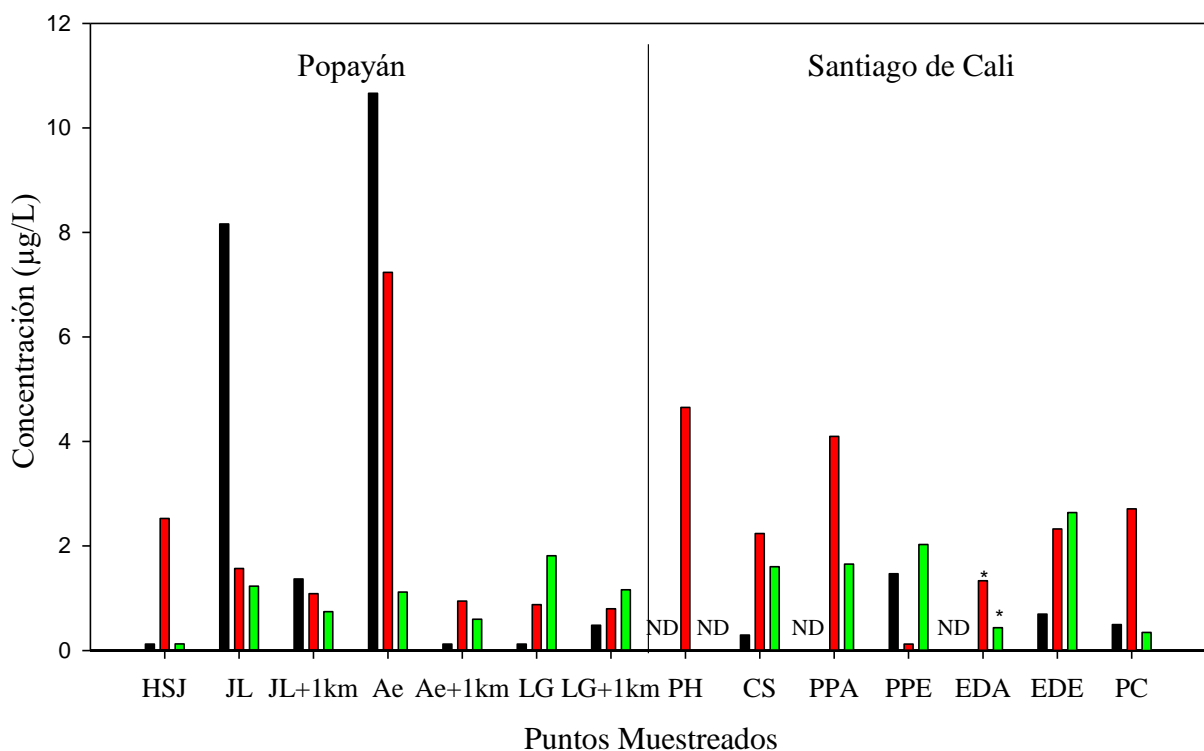
### **4.1.3 Comparación de las concentraciones detectadas de PPCPs entre las ciudades de estudio**

La presencia de PPCPs se hizo evidente en los sitios muestreados tanto la ciudad de Popayán como en la ciudad de Santiago de Cali, sin embargo se encontraron mayores concentraciones en las muestras tomadas en la ciudad de Popayán como se muestra en la Figura 10, con valores máximos de 10.66  $\mu\text{g/L}$  y 7.24  $\mu\text{g/L}$  para Cbz y Mp respectivamente, mientras que en la ciudad de Santiago de Cali fueron de 1.47  $\mu\text{g/L}$  y 4.10  $\mu\text{g/L}$  respectivamente. Este acontecimiento se puede explicar por la capacidad de dilución de los ríos. Así por ejemplo los ríos Molino y Ejido que cuentan con un caudal de aproximadamente 1  $\text{m}^3/\text{s}$  y reciben vertimientos de aproximadamente 90.000 personas cada uno, presentan una mayor concentración de PPCPs debido a que su capacidad de dilución no es lo suficientemente alta, en comparación con el río Cauca que tiene un caudal de aproximadamente 3000  $\text{m}^3/\text{s}$ .

La Cbz y el Mp también se evaluaron anteriormente en muestras de agua de dos embalses, ubicados en el departamento de Antioquia, utilizados para el suministro de agua potable (Gracia-Lor et al., 2012). Los autores no detectaron Cbz en ninguna de las muestras estudiadas. Las concentraciones del Mp estuvieron entre 0.017  $\mu\text{g/L}$  – 0.537  $\mu\text{g/L}$ . El no detectar el fármaco, lo atribuyeron a la alta dilución que se está produciendo debido a la gran capacidad de los reservorios, sin embargo, la presencia del Mp lo relacionan con la influencia de las actividades humanas cerca de los reservorios, por ejemplo, el reservorio 1 se usa como un lugar de recreación y está rodeado de residencias. De lo que se puede concluir que se encontraron concentraciones de Mp similares.

Recientemente otros autores han reportado concentraciones similares a los encontrados en el presente trabajo, en países como Eslovenia, Croacia y La India, con concentraciones de hasta 18  $\mu\text{g/L}$  para la Cbz y de 2  $\mu\text{g/L}$  para el Mp (Česen, Ahel, Terzić, Heath, & Heath, 2019; Williams et al., 2019). El Sil es un compuesto del que se encuentra muy poca información (Elorriaga, Marino, Carriquiriborde, & Ronco, 2013a, 2013c; M. R. Pérez et al., 2018), siendo estudiado mediante el presente trabajo en Colombia.

Hasta el momento existen únicamente normativas que regulan la comercialización y el uso de algunos contaminantes emergentes, como es el caso de ciertos plaguicidas, así como su presencia en los cuerpos de agua y el agua potable, sin embargo, los compuestos como la Cbz que tiene evidentes efectos negativos sobre la biota acuática, no está regulada por ninguna normativa (Geissen et al., 2015). Aunque en el Centro Suizo de Ecotoxicidad del Instituto Federal de Ciencias y Tecnologías Acuáticas (EAWAG) ya se la considera como un criterio de calidad ambiental en aguas superficiales con una concentración anual media de 0,5  $\mu\text{g/L}$  y una máxima admisible de 2,6  $\text{mg/L}$ , pero aún no se tiene como un estándar de calidad ambiental, (Mailler et al., 2015). Además, se hace evidente la necesidad de desarrollar e implementar sistemas eficientes de tratamiento para las aguas residuales, que sean capaces de remover los contaminantes tradicionales, así como los emergentes, y poder mitigar los efectos adversos que puedan generar sobre la biota acuática, como en la salud humana.



**Figura 10.** Concentración de Cbz (■), Mp (■) y Sil (■), ND: no determinado por interferencia analítica. \*Determinadas por inyección directa.

#### 4.1.4 Parámetros de la calidad del agua

En la Tabla 10 se muestran algunos parámetros fisicoquímicos medidos en los sitios muestreados. El parámetro que presentó mayor variabilidad fue el oxígeno disuelto, con los valores más bajos para los ríos que reciben las aguas residuales de la ciudad de Popayán, mostrando su mayor contaminación debido a los grandes volúmenes de aguas residuales vertidas, y su menor capacidad de depuración, siendo consistente con los resultados obtenidos para la concentración los PPCPs, los que presentaron sus mayores valores sobre estos cuerpos de aguas.

**Tabla 10.** Parámetros fisicoquímicos de los cuerpos de agua muestreado

Código	pH	OD (mg/L)	Cond (ms/cm)	T (°C)	SST (mg/L)	Cuerpo de agua
<b>Ciudad de Popayán</b>						
HSJ	6,7	1,75	0,081	17,21	41	Manhole
Ae	7,1	1,59	0,085	17,63	42	Río Molino
Ae+1km	7,29	1,23	0,193	18,65	98	Río Molino
JL	6,99	0,56	0,273	19,02	137	Río Ejido
JL+1km	7,18	1,00	0,206	18,46	103	Río Ejido
LG	5,43	1,86	0,152	15,46	76	Río Cauca
LG+1km	6,02	1,78	0,143	15,78	71	Río Cauca
<b>Ciudad Santiago de Cali</b>						
PH	6,35	7,11	0,108	NA	NA	Río Cauca
CS	6,41	3,26	0,329	NA	NA	Río Cauca
PPA	6,32	6,28	0,108	NA	NA	PTAP
PPE	7,88	5,77	0,143	NA	NA	PTAP
EDA	6,99	1,11	0,723	NA	NA	PTAR
EDE	6,62	2,00	0,736	NA	NA	PTAR
PC	6,35	7,11	0,108	NA	NA	Río Cauca

O.D: oxígeno disuelto; Cond: conductividad; T: temperatura; SST: sólidos suspendidos totales; NA: no analizado.

El diagnóstico realizado en las ciudades de Popayán y Santiago de Cali permitió determinar la presencia de fármacos y el producto de cuidado personal en las muestras de agua analizadas, así como también en los afluentes y efluentes de las plantas de tratamiento de aguas residuales y la potabilizadora, evidenciando la necesidad de tomar medidas eficientes para mitigar la contaminación de ríos con estos compuestos debido a las actividades antropogénicas.

## **4.2 HUMEDALES CONSTRUIDOS**

El tiempo necesario para alcanzar un funcionamiento en continuo de los humedales fue de aproximadamente cuatro meses. Este periodo de tiempo fue suficiente para garantizar la aclimatación de los sistemas y las interacciones entre la biopelícula, las plantas y el medio de soporte (Casas-Zapata, Ríos, Florville-Alejandre, Morató, & Peñuela, 2013)

### **4.2.1 Estabilización del caudal de alimentación**

Debido a la ubicación de los sistemas experimentales, los prolongados tiempos de operación y la cantidad de reactores en estudio, en la presente investigación se evaluaron diferentes instrumentos y metodologías para regular y mantener un flujo de alimentación continuo y constante sin gasto de energía eléctrica.

Inicialmente se utilizaron tanques de 120 L, cada uno con la capacidad de alimentar dos sistemas por dos días, el caudal era regulado a la salida por una válvula de cierre lento. Se esperaba tener un flujo continuo en el tiempo. Sin embargo, los resultados arrojaron una disminución considerable del caudal pasando de 15 mL/min a 5 mL/min en menos de 24 h, esto debido a la pérdida de carga hidráulica provocada por la disminución del nivel del agua dentro del tanque. Con el propósito de intentar corregir el caudal por gravedad y teniendo en cuenta estos primeros resultados se optó por dejar el caudal de alimentación entre 25 mL/min y 30 mL/min esperando que al cabo de dos días este quedara en aproximadamente 15 mL/min. A pesar de esto, el caudal seguía disminuyendo hasta alcanzar valores por debajo de los 5 mL/min.



Múltiples ensayos se realizaron con goteros autocompensantes y no autocompensantes de 2 L/h, 4 L/h y 8 L/h ubicados a la salida de los tanques como se observa en la Figura 11. Estos goteros son utilizados para el riego de plantaciones y son capaces de mantener un caudal constante mientras trabajan en un rango de presión definido. Sin embargo, los goteros se tapaban o disminuían el caudal al no contar con la presión suficiente para su correcto funcionamiento. Era necesario generar una carga hidráulica mínima de siete metros.



**Figura 11.** Goteros autocompensantes y no autocompensantes para regular el flujo de alimentación de los humedales

Utilizar bombas peristálticas o flujómetros era otra de las alternativas que se tenían para controlar el caudal, sin embargo, la alta demanda energética que requieren y su elevado valor monetario, presentaba una alternativa poco viable dentro de esta investigación. Buscando opciones para controlar el caudal sin gasto de energía eléctrica, se encontró el método del frasco de Mariotte.

#### **4.2.2 Adaptación del método del frasco de Mariotte a escala piloto**

A diferencia de lo que sucede con el vaciado de un tanque abierto, con el frasco de Mariotte es posible conseguir una velocidad de salida constante de un líquido por un orificio y, por tanto, un caudal constante (Teresa Barriuso, 2009).

El frasco de Mariotte consiste en un frasco con un orificio  $q$  ubicado en la pared lateral del recipiente con el cuello cerrado por un tapón totalmente hermético que está atravesado por un tubo abierto por ambos extremos. La distancia vertical entre el orificio de salida  $q$  y la superficie libre del líquido es  $h$  mientras que la distancia vertical entre dicho orificio  $q$  y el extremo inferior del tubo  $p$  dentro del líquido es  $H$  (ver Figura 12 (A)).

Cuando se abre el orificio  $q$  y comienza a verterse el líquido hacia el exterior, el volumen ocupado por el aire en la parte superior del frasco aumentará, disminuyendo por consiguiente su presión. El aire del exterior que ingresa por el tubo asciende en burbujas a través del líquido, alojándose en la parte superior del mismo (Figura 12 (B)). Esto sucederá siempre y cuando el nivel del líquido en el interior del frasco este por encima del extremo inferior del tubo,  $p$ . Mientras esto suceda la presión en el punto  $p$  será la presión atmosférica, así como en el punto de salida  $q$ . Aplicando la ecuación de Bernoulli (ver Ecuación 1) a los puntos  $p$  y  $q$ , tenemos lo siguiente

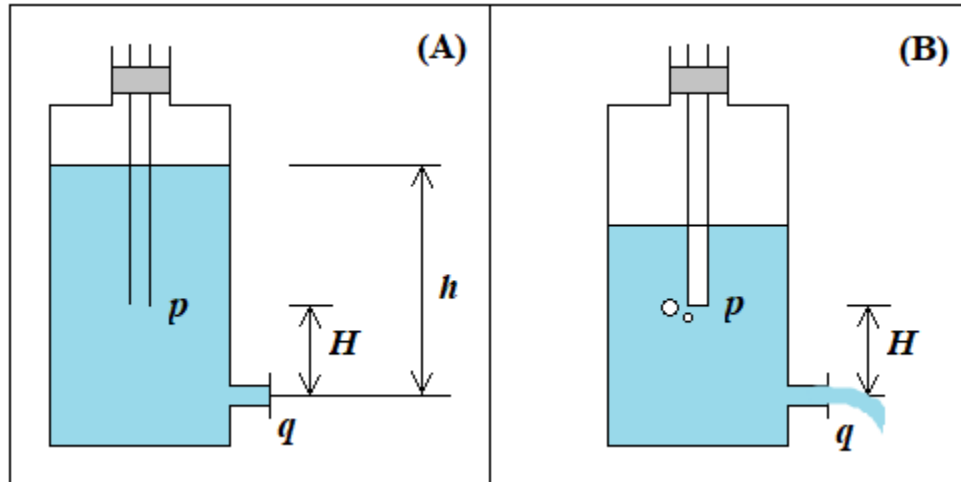
$$\frac{p_p}{\rho} + gH_p + \frac{V_p^2}{2} = \frac{p_q}{\rho} + gH_q + \frac{V_q^2}{2} \quad 1)$$

Tomando como punto de referencia el punto  $q$ , la velocidad en  $p$  es cero, la altura  $q$  es cero y teniendo en cuenta que la presión en el punto  $p$  y  $q$  es igual a la atmosférica, entonces la Ecuación 1 se reduce a la Ecuación 2

$$V = \sqrt{2gH} \quad 2)$$

De lo anterior se obtiene que la velocidad de salida del líquido por el orificio  $q$  es constante, ya que depende de la distancia entre  $p$  y  $q$ , es decir de la altura  $H$ , la cual es constante. El volumen del líquido que sale por el orificio  $q$  por unidad del tiempo es proporcional a la velocidad, por lo que también resulta ser constante. En el momento en el que la superficie libre del líquido quede por debajo del extremo inferior de tubo,  $p$ , el frasco

pasará a ser un depósito abierto y su velocidad vendrá regida por la ley de Torricelli, por lo que disminuirá conforme descende la superficie libre del líquido en el interior del frasco.



**Figura 12.** (A) Frasco de Mariotte. (B) Vaciado de un frasco de Mariotte

Una vez conocida la parte teórica del método se realizó un primer ensayo a escala de laboratorio para comprobar su funcionamiento. Se tomó una botella de plástico transparente de 1 L, se hizo un pequeño orificio en la pared lateral y en la tapa se hizo otro agujero por donde se pasó un pitillo. Se comprobó que la botella estuviera completamente hermética y se llenó con agua. Segundos después de permitir la salida del líquido hacia el exterior se observó el ascenso de las burbujas de aire desde el extremo inferior del pitillo conforme el tubo se iba vaciando, la lámina de agua permaneció constante en el tiempo. Este hecho nos permitió comprobar la veracidad del método del frasco de Mariotte.

Diferentes configuraciones en el tanque de alimentación fueron evaluadas para llevar el método de Mariotte de laboratorio a escala piloto, como se observa en la Figura 13. Inicialmente se utilizaron los tanques de 120 L. Se adaptó un tubo de PVC de  $\frac{1}{2}$ " a la tapa y se intentó hermetizar utilizando caucho (neumático) y plástico film, se puso en funcionamiento por 24 h, pero no se obtuvieron los resultados esperados, se observó flujo preferencial en una de las salidas y el caudal disminuía considerablemente con el tiempo (ver Figura 13 (A)). Se pensó que uno de los motivos por el cual el método no funcionaba era el hecho de que los tanques no estuvieran completamente herméticos.

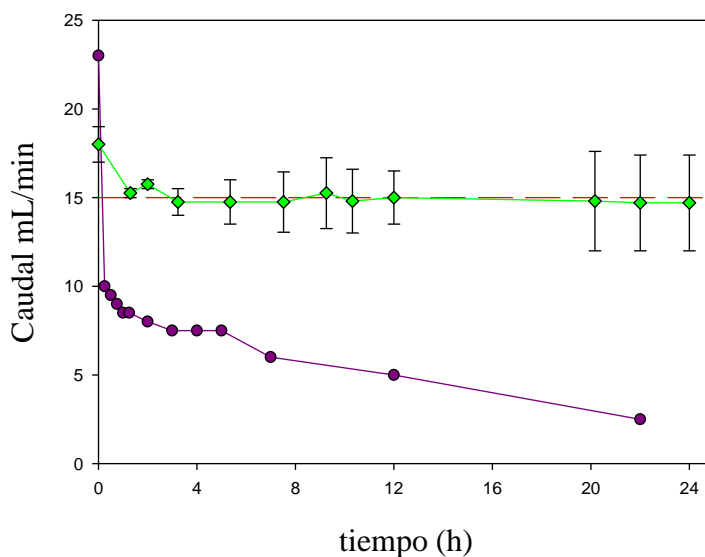
Se realizó un nuevo ensayo esta vez con tanques más pequeños de aproximadamente 60 L con una sola salida controlada con venoclisis como se observa en la Figura 13 (B), esto con el fin de evitar flujos preferenciales en las líneas de alimentación que pudieran alterar los resultados. De nuevo el caudal disminuía con el pasar del tiempo. Se concluyó que los tanques de 120 y 60 L no estaban completamente herméticos y por esta razón la carga hidráulica superaba la presión atmosférica, así que se inició la búsqueda de tanques completamente herméticos.

Inicialmente se realizaron ensayos con bidones herméticos de 25 L con un tubo vertical de 4 mm de diámetro y la salida regulada con venoclisis como se observa en la Figura 13 (C), este ensayo funcionó adecuadamente con una disminución del caudal de 5 mL en 24 h. Sin embargo, al tratarse de un recipiente de material demasiado flexible, tardaba más de 30 minutos en igualar las presiones y en estabilizar el flujo, perdiendo aproximadamente 3 L de agua residual durante este procedimiento.

Finalmente, se adaptó el método de Mariotte a tanques rígidos herméticos de 25 L. Diseños iniciales fueron evaluados utilizando tubos verticales de 10 mm y 4 mm de diámetro, y una salida controlada por un sistema de perfusión macrogotero (ver Figura 13 (D)). En el primer caso (diámetro 10 mm), la presión atmosférica fue superada por la carga hidráulica. En el segundo caso (diámetros 4 mm) se logró controlar la presión atmosférica en el punto  $p$ , pero la adaptación del macrogotero no permitió regular el caudal, debido a la extensión vertical de la manguera del sistema de perfusión. Por consiguiente, se evaluó el método adaptando una válvula de cierre lento de salida vertical. Concluyendo que la mejor configuración para llevar el método de Mariotte a escala piloto era adaptando en un tanque hermético rígido un tubo vertical de 4 mm de diámetro, ubicado a dos centímetros por encima del punto  $q$ , y regulando el caudal en la salida horizontal mediante una válvula de cierre lento de  $\frac{1}{4}$ '. Con esta configuración se logró mantener un caudal continuo y constante durante 24 h, como se observa en la Figura 14. El caudal inicial para lograr un flujo de aproximadamente 15 mL/min debía ser de aproximadamente 18 mL/min. En la misma Figura, se puede observar la disminución considerable del caudal cuando se intenta regular el caudal solo con la carga hidráulica, terminando en un caudal de 2 mL/min.



**Figura 13.** Evaluación del método del frasco de Mariotte a escala piloto (A) tanque de 120 L con salida doble; (B) tanque de 60 L; (C) bidones de 25 L; (D) Tanques rígidos herméticos 25 L evaluados en diferentes configuraciones.



**Figura 14.** Comparación de estabilización del caudal usando el método de Mariotte (◆) y por gravedad (●). Los guiones rojos representan el flujo que se quiere obtener (15 mL/min).

Para evitar cualquier tipo de contaminación al agua residual por parte de los tanques, se les realizó un lavado exhaustivo. El lavado se realizó inicialmente con agua y jabón neutro, luego se dejó 10 minutos con agua caliente y finalmente se realizó un lavado

con hipoclorito diluido al 10% el cual se dejó actuar por 24 h, pasado este tiempo se retiró el hipoclorito de sodio y se agregó ácido nítrico diluido al 10% y se dejó actuar por el mismo periodo de tiempo. De igual forma se realizó el lavado de las tapas.

El hecho de utilizar metodologías alternativas para regular el flujo de alimentación de los reactores resulta de mucha utilidad en los trabajos de investigación a escala piloto, ya que se evita el gasto de altos consumos de energía eléctrica, requerida por las bombas reguladoras de caudal, las cuales son comúnmente utilizadas en este tipo de estudios.

### 4.3 REMOCIÓN DE PPCPs

Después de controlar el flujo de alimentación, de lograr el desarrollo bacteriano y la adaptación de las plantas, se procedió a evaluar el comportamiento de los humedales incorporando los PPCPs en su mezcla, en concentraciones de alimentación de  $0.17 \pm 0.04$  mg/L para la Cbz;  $0.11 \pm 0.07$  mg/L para el Sil y  $0.18 \pm 0.05$  mg/L para el Mp. Se maneja una carga orgánica en términos de DQO similar a la de un tratamiento secundario para aguas residuales domesticas ( $\approx 250$  mg/L).

#### 4.3.1 Análisis de carbamazepina

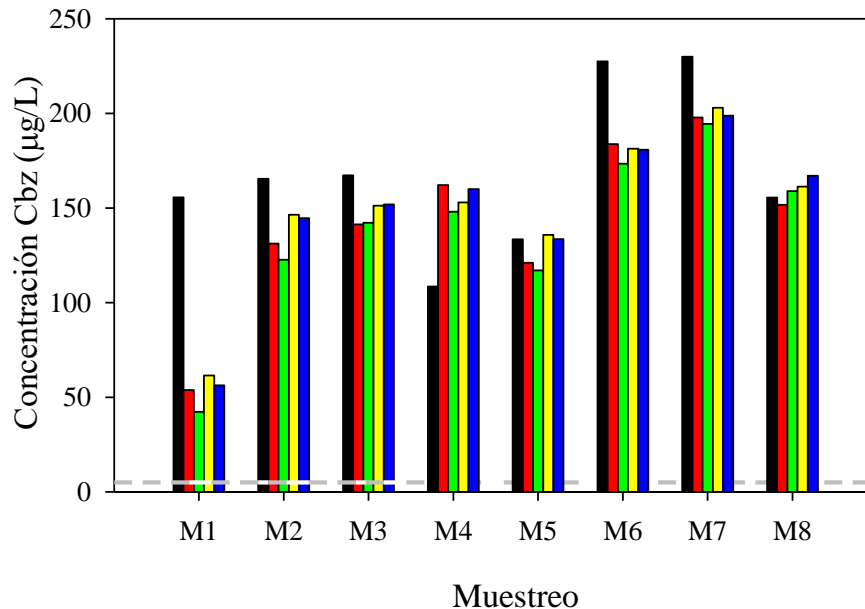
Los resultados obtenidos para el tratamiento de la Cbz en los humedales de flujo subsuperficial horizontal a escala piloto se presentan en Tabla 11.

**Tabla 11.** Concentraciones de Carbamazepina durante el tratamiento de cada humedal. Desviación estándar en paréntesis ( $n= 8$ )

Muestreo	Afluente ( $\mu\text{g/L}$ )	Efluente ( $\mu\text{g/L}$ )			
		H1	H2	H3	H4
1	156	54	42	61	56
2	165	131	123	146	145
3	167	141	142	151	152
4	108	162	148	153	160
5	133	121	117	136	133

<b>6</b>	227	184	173	181	181
<b>7</b>	230	198	194	203	199
<b>8</b>	155	152	159	161	167
<b>Promedio</b>	169 ( $\pm 42$ )	143 ( $\pm 44$ )	137 ( $\pm 46$ )	149 ( $\pm 41$ )	149 ( $\pm 42$ )

Como se puede observar en la Figura 15, en el primer muestreo se alcanza una aparente eficiencia de remoción de aproximadamente el 60%, tanto en los sistemas plantados como en los no plantados. Sin embargo, al evaluar los siguientes siete muestreos se determinó una disminución considerable de esta eficiencia. Al evaluar los valores de las concentraciones de los afluentes y efluentes de cada sistema, mediante un test de t pareado, con un nivel de significancia de 0.05, se obtuvieron resultados de 0.497; 0.369; 0.687 y 0.710 para el H<sub>1</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>3</sub> y H<sub>4</sub>, respectivamente. Concluyendo de esta manera que no había diferencias estadísticamente significativas entre las concentraciones de los afluentes y efluentes. Para determinar si existían diferencias entre los efluentes de cada humedal se realizó un análisis de varianza unifactorial, con el mismo nivel de significancia de la prueba t pareada, donde se obtuvo un p-valor de 0.809. Determinándose que no había diferencias estadísticamente significativas entre los humedales sin plantar y plantados. De esta manera se concluyó que después del primer muestreo no se alcanzaron eficiencias de remoción superiores al 10%.



**Figura 15.** Concentraciones de Cbz en afluentes (■) y efluentes en los controles H<sub>1</sub> (■) y H<sub>2</sub> (■); y los humedales plantados H<sub>3</sub> (■) y H<sub>4</sub> (■), durante los ocho muestreos realizados (M1, M2, M3, M4, M5, M6, M7, M8). Las líneas grises punteadas representan el límite de cuantificación de cada técnica.

Se han reportado diferentes configuraciones de HC para evaluar la eficiencia de remoción de CE como la Cbz. Sin embargo, las eficiencias de remoción no superan el 50% (Hijosa-Valsero et al., 2010a; Kahl, Nivala, van Afferden, Müller, & Reemtsma, 2017; Nivala et al., 2019; Tejeda, Torres-bojorges, et al., 2017). Los tiempos de retención hidráulico también se han modificado entre 2 y 15 para mejorar su eliminación, pero su eficiencia tampoco varió de manera significativa (Li, Zhu, Ng, & Tan, 2014b). Según Matamoros, García, & Bayona, 2005 y Matamoros & Salvadó, 2012, las bajas eficiencias de remoción de Cbz se le asignan a su considerable resistencia a la biodegradación por su estructura molecular compleja.

Una opción para el mejoramiento en la degradación de la Cbz es el cambio del sustrato convencional. En este sentido, la arcilla expandida ligera (LECA) resulta de gran interés; eficiencias del 90% son reportadas por Dordio, Carvalho, Teixeira, Dias, & Pinto, 2010<sup>a</sup> y Özençin & Elmaci, 2016b durante 6 días de trabajo. No obstante, es necesario



entrar a evaluar la saturación del sistema con tiempos de trabajo mayores y determinar si la remoción se mantiene en el tiempo (Dordio et al., 2010a; Özengin & Elmaci, 2016b). Adicionalmente trabajar con tiempos menores a veinte días, generaría datos erróneos, puesto que los tiempos de estabilización del sistema son extensos.

#### 4.3.2 Análisis de Sildenafil

Los resultados obtenidos para el Sil a lo largo del periodo de evaluación se muestran en la Tabla 12. El tiempo de estabilización necesario para remover Sil fue de sesenta días (ver Figura 16) La concentración inicial real de alimentación para los primeros cuatro muestreos fue de  $0,0439 \pm 0,006$  mg/L y de  $0,168 \pm 0,040$  mg/L durante las últimas cuatro campañas (ver Tabla 12). Se encontraron diferencias estadísticamente significativas entre las concentraciones de afluentes y efluentes para los humedales plantados y no plantados, cuando se analizó la prueba t pareada, con p-valores de 0.003 y  $< 0.001$ , respectivamente, para las bajas y altas concentraciones. No se observaron diferencias estadísticamente significativas en los efluentes de los sistemas plantados (H<sub>3</sub> y H<sub>4</sub>), ni para los efluentes de los humedales no plantados (H<sub>1</sub> y H<sub>2</sub>), con p-valores de 0,158 y 0,619, respectivamente, comprobando de esta manera que se comportan como replicas y no como sistemas individuales.

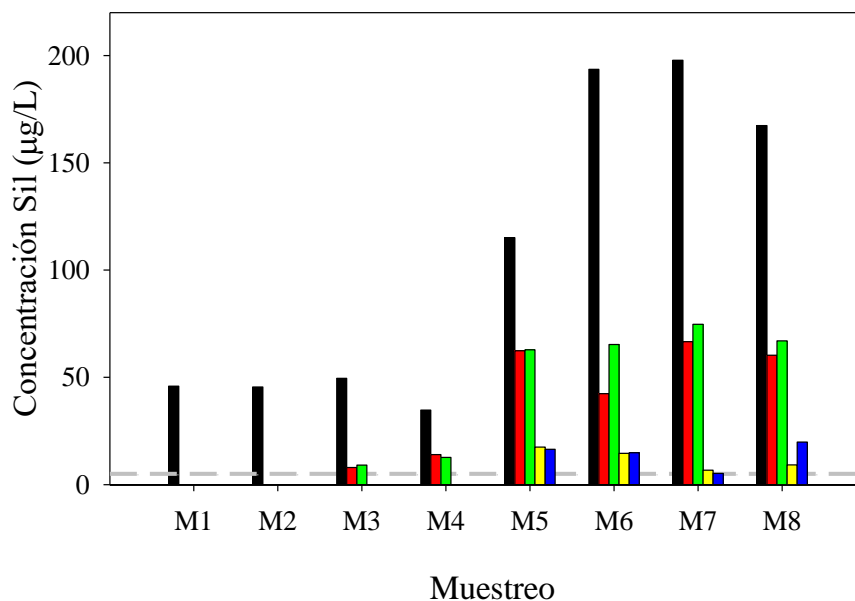
**Tabla 12.** Concentraciones de Sildenafil durante el tratamiento de cada humedal. Desviación estándar en paréntesis ( $n= 8$ )

Muestreo	Afluente ( $\mu\text{g/L}$ )	Efluente ( $\mu\text{g/L}$ )			
		H1	H2	H3	H4
1	46	<5	<5	<5	<5
2	46	5	<5	<5	<5
3	50	8	9	<5	<5
4	35	14	13	<5	<5
5	115	62	63	17	16
6	194	42	65	15	15
7	198	67	75	7	5

<b>8</b>	167	60	67	9	20
<b>Promedio</b>	106 ( $\pm 71$ )	37 ( $\pm 27$ )	49 ( $\pm 29$ )	12 ( $\pm 4$ )	14 ( $\pm 6$ )

Al analizar el rendimiento de los sistemas, eficiencias de remoción superiores al 97% fueron obtenidas para concentraciones bajas de Sil en los humedales plantados, mientras que, en los no plantados, la eficiencia se redujo en un 40% ( $p < 0.001$ ). Para las concentraciones más altas se alcanzaron eficiencias promedio de remoción del 91%, con un máximo del 97% en los sistemas plantados. Mientras que en los no plantados se alcanzaron remociones promedio del 65%. Resultados similares se publicaron anteriormente al comparar la remoción de algunos fármacos, como el ketoprofeno y el ibuprofeno, en sistemas plantados y no plantados (Hijosa-Valsero et al., 2010b, 2016). Se determinó entonces que las plantas juegan un rol importante en la remoción del Sil y que no existe una diferencia considerable entre la eficiencia de remoción en los humedales plantados, cuando se trabajan con concentraciones bajas y altas de Sil.

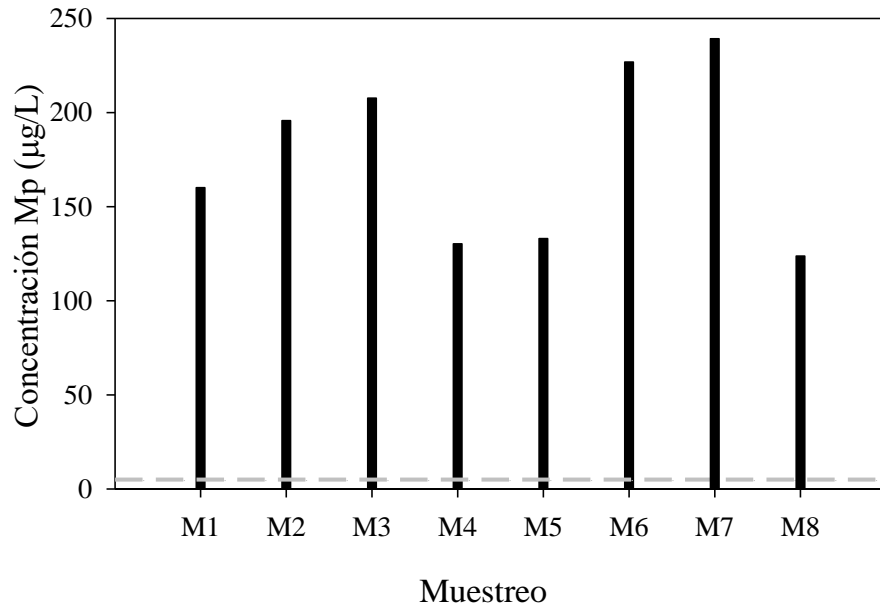
Las eficiencias de eliminación del Sil en plantas convencionales y en tratamientos biológicos han sido inferiores al 20% (Delgado et al., 2018). Recientemente se reportó al Sil como un contaminante recalcitrante (Grossberger, Hadar, Borch, & Chefetz, 2014) junto con la Cbz, ya que tienen elementos químicos y estructuras muy diferentes de los compuestos naturales y son lentamente degradados por los microorganismos. Sin embargo, con el presente trabajo se encontró que el Sil, que presenta una estructura molecular compleja, puede ser removido de las aguas residuales domésticas, con eficiencias superiores al 97%, mediante HCFSSH.



**Figura 16.** Concentraciones de Sil en afluentes (■) y efluentes en los controles H<sub>1</sub> (■) y H<sub>2</sub> (■); y los humedales plantados H<sub>3</sub> (■) y H<sub>4</sub> (■), durante los ocho muestreos realizados (M1, M2, M3, M4, M5, M6, M7, M8). Las líneas grises punteadas representan el límite de cuantificación de cada técnica.

### 4.3.3 Análisis del Metilparabeno

Los resultados obtenidos para el Mp se muestran en la Figura 17. La concentración promedio de Mp en el afluente fue de  $177 \pm 46$  µg/L. A lo largo del periodo de evaluación, en cada uno de los humedales se alcanzaron concentraciones en el efluente por debajo del límite de cuantificación de la técnica (5 µg/L), por lo que se puede aseverar que se obtuvieron eficiencias de remoción superiores al 97%. Como se esperaba, en la prueba t pareada, se obtuvieron p-valores menores a 0.001. No se observaron diferencias estadísticamente significativas en la eficiencia de remoción de los sistemas plantados y los no plantados. Tampoco existió una diferencia entre sus réplicas, con p-valores superiores a 0,05. El tiempo de estabilización necesario para remover el Mp fue de aproximadamente veinte días.



**Figura 17.** Concentraciones de Met en afluentes (■) y efluentes en los controles H<sub>1</sub> (■) y H<sub>2</sub> (■); y los humedales plantados H<sub>3</sub> (■) y H<sub>4</sub> (■), durante los ocho muestreos realizados (M1, M2, M3, M4, M5, M6, M7, M8). Las líneas grises punteadas representan el límite de cuantificación de cada técnica.

Es poca la información que se tiene sobre la remoción de Mp utilizando métodos naturales. Sin embargo, Matamoros, Uggetti, García, & Bayona, 2016 evaluaron el rendimiento de cuatro tecnologías diferentes de aguas residuales a gran escala para la eliminación de CE, incluido el Mp. Encontraron que la tecnología de HC tuvo la eficiencia de eliminación más baja de todos los sistemas estudiados (eficiencia de eliminación promedio del 42%) y que la mayor eficiencia de remoción fue de  $89 \pm 3\%$  cuando se empleó la tecnología de estanques de estabilización. Por lo tanto, los humedales en el presente estudio mostraron un aumento del 55% en la eficiencia de remoción del Mp; los mejores resultados se debieron probablemente a una mayor degradación como resultado de la presencia de poblaciones microbianas más diversas promovidas por el policultivo de dos macrófitas en comparación con los sistemas de monocultivo (Tejeda, Torres-bojorges, et al., 2017; Zurita, Anda, & Belmont, 2009).

La alta eficiencia de eliminación lograda para Mp podría deberse a su composición molecular, al estar formado por elementos químicos esenciales (C, H, O), son fácilmente degradados por microorganismos. Además, al presentar un anillo aromático único unido a un grupo hidroxilo y una cadena de metilo, ambos en posición para, le confiere una estereoquímica favorable (molécula plana) para su adsorción al sustrato ( $\text{Log } K_{oc} = 2.4$ ) y fácil dispersión en el agua residual ( $\text{Log } K_{ow} = 1.96$ ). Estudios anteriores han llegado a la misma conclusión, reportando que los compuestos orgánicos con estructuras simples que poseen alta solubilidad en agua y moderada capacidad de adsorción son degradados fácilmente por los microorganismos (Delgado et al., 2018; Víctor Matamoros, Rodríguez, & Bayona, 2017).

Por el contrario, se ha reportado que aquellos compuestos orgánicos recalcitrantes, como la Cbz, que tienen elementos químicos y estructuras muy diferentes de los compuestos naturales, son degradados lentamente por los microorganismos (Li et al., 2014b). Sin embargo, para el Sil, que presenta una estructura molecular compleja, se alcanzaron altas eficiencias de eliminación ( $> 90\%$ ) en los sistemas evaluados en el presente trabajo. Por lo tanto, existen otros factores, que pueden influir en la remoción de los contaminantes emergentes de estructura molecular compleja.

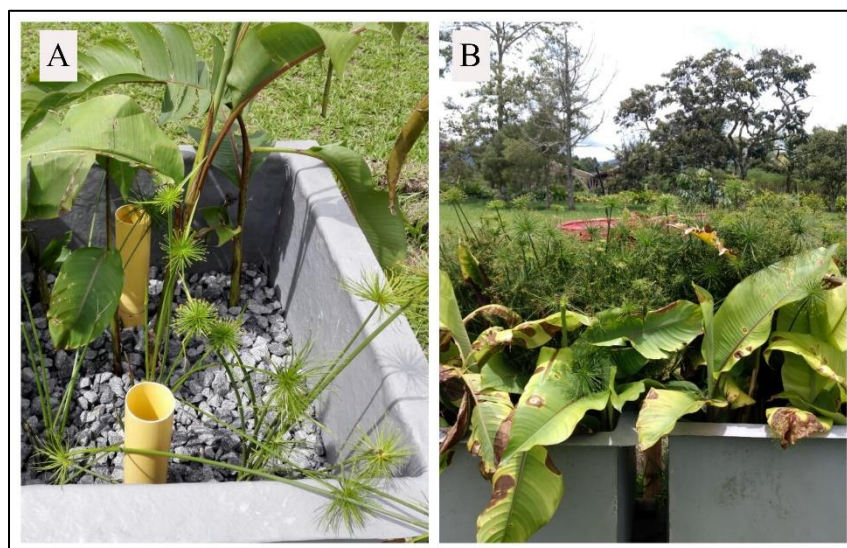
#### **4.3.4 Absorción de los PPCPs por las plantas**

La especie con la biomasa más baja en pie fue *Heliconia zingiberales* con un promedio de 12 plantas por humedal y un peso promedio de 135 g por planta. El peso de la biomasa total fue de 1400 g. El *Cyperus haspan* presentó buenas condiciones de desarrollo y población, con un promedio de 230 plantas por humedal y un peso promedio de 12 g por planta, con un total de biomasa de 3000 g. Estos resultados eran los esperados, teniendo en cuenta que claramente la *Heliconia zingiberales* exhibió más signos de estrés luego de dos meses de incorporación continua de los PPCPs, la sintomatología observada en el follaje consistió en manchas de forma oval de color castaño claro, que con el tiempo aumentan su tamaño hasta unirse unas con otras y ocasionar el secamiento parcial o total de la hoja, como se ve en la Figura 18. Los niveles de absorción promedios de Cbz, Sil y Mp en

*Cyperus haspan* fueron de 0,51 µg/g, 0,14 µg/g y 0,03 µg/g, respectivamente. En la *Heliconia zingiberales*, se determinaron valores promedios de absorción de 0.29 µg/g, 0.05 µg/g y 0.03 µg/g, respectivamente.

El compuesto mayormente absorbido fue Cbz, seguido por Sil y Mp. Se determinó que el *Cyperus haspan* tiene mayor capacidad de absorción de Cbz y Sil que la *Heliconia zingiberales*, como se observa en la Tabla 13. Estos resultados sugieren que el rendimiento de las macrófitas cuando se exponen a los PPCPs varían según la especie (Tejeda, Torresbojorges, et al., 2017). No hay muchos estudios referidos en policultivo para plantas típicas de las zonas templadas, sin embargo, Tejeda et al., 2017 encontraron comportamientos similares para plantas ornamentales en clima tropical expuestas a la Cbz.

Existen estudios en los que se reporta que los contaminantes pueden ser removidos por absorción directa de las plantas, si presentan un Log  $K_{ow}$  entre 0.5-3 (Dordio, Carvalho, Teixeira, Dias, & Pinto, 2010). Por ejemplo, se ha informado que la Cbz con un Log  $K_{ow}$  de 2.45 es absorbida fácilmente por las raíces de *Typha spp* y luego se transporta desde las raíces a los tallos y las hojas, mostrando finalmente el mayor grado de acumulación en las hojas ( Dordio et al., 2010). Por lo tanto, teniendo en cuenta que la Cbz, el Sil y el Mp presentan un Log  $K_{ow}$  de 2.45; 2.75 y 1.96, respectivamente, es muy probable que hayan sido absorbidas por las macrófitas. Es importante tener en cuenta que los bajos niveles detectados de Sil y Mp se pueden deber a su metabolización en las macrófitas. Por el contrario, la mayor concentración detectada de Cbz, y su baja eficiencia de remoción en cualquiera de los sistemas, indican la estabilidad de la molécula, la cual no resultó fácil de ser metabolizada por las plantas estudiadas.



**Figura 18.** Desarrollo de las plantas (A) al inicio de su aclimatación y (B) seis meses después de incorporar los PPCPs.

**Tabla 13.** Concentración de los PPCPs detectada en el material vegetal

Muestra vegetal	<i>Cyperus</i>			<i>Heliconia</i>		
	<i>Haspan (µg/g)</i>			<i>Zingiberales (µg/g)</i>		
	Cbz	Sil	Mp	Cbz	Sil	Mp
<b>H<sub>3</sub></b>	0.32	0.03*	0.03*	0.40	0.03*	0.03*
<b>H<sub>4</sub></b>	0.69	0.25	0.03*	0.19	0.07	0.03*
<b>Promedio</b>	0.51	0.14	0.03*	0.29	0.05	0.03*

\*<LC: valor =LC/2 (Loughlin, Peluso, & Marino, 2017)

#### 4.3.5 Adsorción de los PPCPs sobre el sustrato

El sustrato (también conocido como matriz de soporte) es un componente importante en los HC, especialmente en los humedales de flujo subsuperficial. Además de servir como lecho de soporte para el crecimiento de las plantas, proporciona soporte para el desarrollo de la biopelícula.

El peso total del sustrato en los humedales fue de aproximadamente 144.000 g. El peso de la muestra analizada en laboratorio fue de aproximadamente 9 mg, recubierta por la

biopelícula. Se detectaron concentraciones promedio de Cbz, Sil y Mp de 0.23  $\mu\text{g/g}$ ; 1.95  $\mu\text{g/g}$  y 0.18  $\mu\text{g/g}$ , respectivamente, como se ve en la Tabla 14. El compuesto que presentó mayor afinidad por el sustrato fue el Sil, seguido de la Cbz y finalmente el Mp. Sin embargo, la concentración de PPCPs detectada en el sustrato no se correspondió con la eficiencia de remoción de los PPCPs, ya que el Mp que es el compuesto con menor nivel de adsorción detectado, es el que presenta mayor eficiencia de remoción (>97%), seguido por el Sil ( $\approx 90\%$ ) y finalmente la Cbz, la cual presentó una eliminación inferior al 10%. La baja detección de Mp en el sustrato y su alta eliminación, da evidencia de su biodegradación en los reactores. Actualmente se dispone de muy pocos datos sobre los niveles de adsorción de los PPCPs sobre el lecho de soporte y los mecanismos asociados para la eliminación de productos farmacéuticos de las aguas residuales que utilizan humedales artificiales, sin embargo se han reportados concentraciones de adsorción de Cbz sobre la grava de 0.09  $\mu\text{g/g}$  (Matamoros et al., 2005)

**Tabla 14.** Concentración de los PPCPs detectada en el sustrato.

<b>Humedal</b>	<b>Cbz (<math>\mu\text{g/g}</math>)</b>	<b>Sil (<math>\mu\text{g/g}</math>)</b>	<b>Mp (<math>\mu\text{g/g}</math>)</b>
<b>H1</b>	0.22	1.68	0.17
<b>H2</b>	0.22	2.54	0.18
<b>H3</b>	0.23	2.81	0.18
<b>H4</b>	0.24	0.76	0.17
<b>Promedio</b>	0.23	2.11*	0.18

\* Por la dispersión de los datos se determinó la mediana

#### **4.3.6 Balance de masas**

Se realizó un balance de masas general para los humedales plantados, con el fin de determinar de manera global cuál fue la eliminación de los contaminantes en los humedales, y qué tipo de proceso genera su mayor remoción.



Teniendo en cuenta la concentración promedio afluente de Cbz (169  $\mu\text{g/L}$ ), la concentración efluente (158  $\mu\text{g/L}$ ), el nivel de absorción por las macrófitas (0,51  $\mu\text{g/g}$  y 0,29  $\mu\text{g/g}$ ) y la adsorción sobre el sustrato (0,23  $\mu\text{g/g}$ ) se tiene:

$$\text{masa Cbz en afluente} = 169 \frac{\mu\text{g}}{\text{L}} * \frac{22 \text{ L}}{\text{d}} * \frac{140 \text{ d}}{1000} = 520 \text{ mg Cbz}$$

$$\text{masa Cbz en efluente} = 158 \frac{\mu\text{g}}{\text{L}} * \frac{22 \text{ L}}{\text{d}} * \frac{140 \text{ d}}{1000} = 486 \text{ mg Cbz}$$

$$\text{absorción Cbz en Cyperus Haspan} = 0,51 \frac{\mu\text{g}}{\text{g}} * 3000 \text{ g} * \frac{1 \text{ mg}}{1000 \mu\text{g}} = 1,5 \text{ mg Cbz}$$

$$\begin{aligned} \text{absorción Cbz en Heliconia Zingiberales} &= 0,29 \frac{\mu\text{g}}{\text{g}} * 1400 \text{ g} * \frac{1 \text{ mg}}{1000 \mu\text{g}} \\ &= 0,4 \text{ mg Cbz} \end{aligned}$$

$$\text{adsorción Cbz en el sustrato} = 0,23 \frac{\mu\text{g}}{\text{g}} * 144000 \text{ g} * \frac{1 \text{ mg}}{1000 \mu\text{g}} = 32 \text{ mg Cbz}$$

Acorde con la ecuación del balance de masas se determinó:

$$520 \text{ mg Cbz afluente} = 486 \text{ mg efluente} + 1,9 \text{ mg en plantas} + 32 \text{ mg en sustrato}$$

$$520 \text{ mg Cbz} = 520 \text{ mg Cbz} \rightarrow \text{no se determinó remoción de Cbz}$$

De acuerdo con el balance de masas, el porcentaje de Cbz acumulada directamente en los humedales plantados fue solo de 7%, de los cuales un 6.6% fue detectada en la grava, y un 0.3% fue retenida por el *Cyperus haspan* y un 0,10% por la *Heliconia zingiberales*, por lo que la eliminación de Cbz fue nula. Por el contrario, en estudios realizados por (Tejeda, Torres-bojorges, et al., 2017), el 45 % de remoción de Cbz en humedales de flujo horizontales fue atribuida a otros mecanismos y solo el 4% fue acumulada en la biomasa de las plantas.

El mismo procedimiento se realizó para determinar la eficiencia global de remoción del Mp y el Sil (ver Anexo 4). Para Sil se determinó una concentración promedio de alimentación de 170  $\mu\text{g/L}$ , una concentración efluente promedio de 13  $\mu\text{g/L}$ , la detección promedio de absorción por el material vegetal fue de 0.14  $\mu\text{g/g}$  y 0.05  $\mu\text{g/g}$  para *Cyperus haspan* y *Heliconia zingiberales*, respectivamente (ver Tabla 13), y una adsorción en el sustrato de 1.95  $\mu\text{g/g}$  (ver Tabla 14). De acuerdo con los cálculos realizados mediante la ecuación del balance de masas se determinó que un 93% de Sil fue retenido en los sistemas plantados. Un 0.08% fue detectado en el *Cyperus haspan* y un 0.01% en la *Heliconia zingiberales*. El nivel detectado en el sustrato fue del 52%. La eliminación por otros mecanismos fue del 41% (ver Tabla 15). La adherencia del Sil sobre el lecho parece contribuir en la remoción, ya que los niveles detectados en el efluente fueron bajos.

Para el caso del Mp se determinó una concentración promedio de alimentación de 177  $\mu\text{g/L}$ , durante los 140 días de estudio, una concentración promedio efluente de 2.5  $\mu\text{g/L}$ , una absorción sobre el material vegetal de 0.03  $\mu\text{g/g}$  para ambas macrófitas, y una adsorción promedio sobre el sustrato de 0.18  $\mu\text{g/g}$ . Realizando los mismos análisis presentados anteriormente, se encontró que el 99% de Mp fue retenido en los sistemas estudiados. Menos de un 0.01% fue detectado en las plantas y el 4.6 % se detectó el sustrato (ver Tabla 15). Por lo tanto, la eliminación por biodegradación o fitodegradación fue del 94%. No es posible especificar qué mecanismo, si la biopelícula o las plantas, presentó mayor asimilación, debido a que su detección en ambas muestras fue muy baja.

Es probable que las macrófitas hayan desempeñado un papel activo en la remoción de Sil y Mp a través de la absorción directa. Sin embargo, no se puede dejar de lado el papel de los microorganismos que se desarrollan en la rizosfera, ya que el uso de un policultivo promueve el crecimiento de una mayor cantidad de microorganismos que pueden adaptarse para descomponer las moléculas orgánicas a moléculas más simples y en muchos casos lograr la degradación completa. Un elemento importante que influye fuertemente en el proceso de degradación microbiana es la estructura química de los compuestos orgánicos (Reddy, DeLaune, & DeLaune, 2008). Para aquellos compuestos

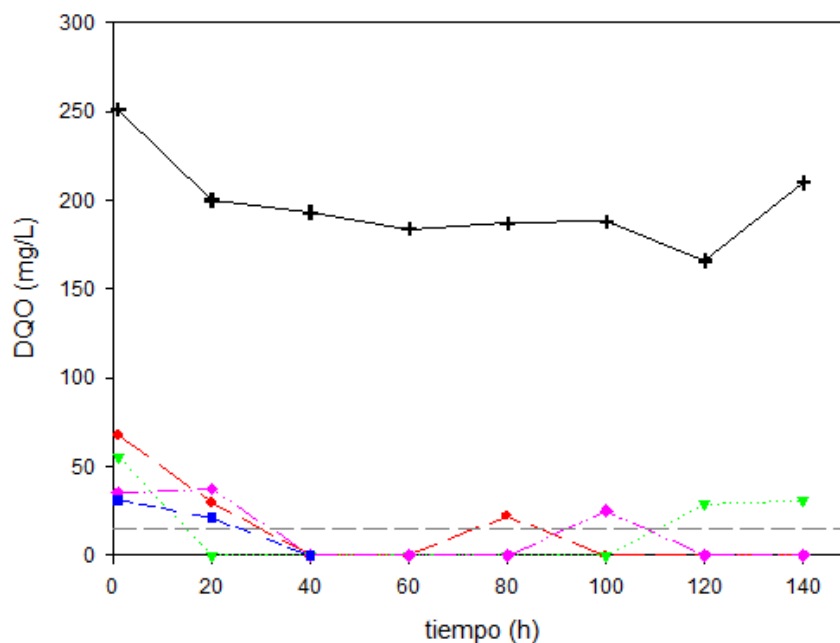
orgánicos con estructuras simples que poseen alta solubilidad en agua y baja capacidad de adsorción, podrían ser fácilmente degradados por microorganismos.

**Tabla 15.** Presencia de PPCPs

Compuesto	Presencia %				Remoción por otros mecanismos (%)
	Efluente	Material Vegetal		Sustrato	
		<i>C. Haspan</i>	<i>H. Zingiberales</i>		
<b>Cbz</b>	93	0.3	0.1	6.6	0
<b>Sil</b>	7.6	0.08	0.01	52	41
<b>Met</b>	1.4	0.01	0.007	4.6	94

#### 4.3.7 Efecto de los PPCPs sobre la calidad del agua tratada

La concentración afluente de la carga orgánica fue de  $197 \pm 25$  mg/L, la eficiencia de remoción en todos los sistemas fueron superiores al 97% después de un tiempo de retención hidráulica de 3 días (ver Figura 19).



**Figura 19.** Comportamiento de la DQO afluente (+) y el efluente para H<sub>1</sub> (●), H<sub>2</sub> (▼), H<sub>3</sub> (■), H<sub>4</sub> (◆). Las líneas grises punteadas representan el límite de cuantificación de cada técnica.

La concentración de OD en los sistemas de HC es de suma importancia debido a que se requiere en los mecanismos de remoción de contaminantes, por lo que determina el tipo de metabolismo microbiano que prevalece en el sistema.

El nivel detectado de OD en el afluente fue de  $5,0 \pm 0,4$  mg/L, los valores promedios en los efluentes de cada sistema fueron de  $0,2 \pm 0,1$  mg/L (ver Anexo 3), presentando una drástica reducción respecto de los valores afluentes, como se muestra en la Figura 20 (A). En los HC la degradación orgánica prioriza el uso del oxígeno, en consecuencia la mayor parte del oxígeno se asume preferentemente en la degradación de la materia orgánica y el resto de OD se utiliza en los procesos de nitrificación los cuales suelen ser insuficientes, además el contenido de OD influye en la eliminación de otros contaminantes como los metales pesados y rara vez se reportan PPCPs (Huaqing et al., 2016). Dando claro ejemplo a los resultados obtenidos en la alta remoción de la carga orgánica respecto a los niveles de OD en la entrada y los finales reportados en el efluente de los sistemas.

El pH juega un papel muy importante en la remoción de contaminantes dentro de los HC, ya que afecta de modo directo la capacidad de sorción del sustrato (Li, Zhu, Ng, & Tan, 2014b) y los procesos microbianos. En la Figura 20 (B) se puede observar que el afluente presentó un comportamiento estable con valores de pH de  $6.9 \pm 0.1$ , en el efluente de los sistemas plantados y los no plantados fueron de  $5.9 \pm 0.3$  y  $7.0 \pm 0.1$ , respectivamente. No se observó una diferencia significativa entre los valores del pH del agua residual de alimentación y los efluentes de los sistemas no plantados. Es importante resaltar que los niveles promedio de pH de los sistemas plantados, como no plantados, se encontraron dentro de los límites aceptados (4-8) para un buen desarrollo de los microorganismos (Hijosa-Valseo et al., 2010a).

Sin embargo, se observó una diferencia estadísticamente significativa entre los valores de pH de los sistemas plantados y no plantados con un p-valor de 0.001. La cual se debe a la capacidad de las plantas para inducir la disminución del pH, debido a la excreción de  $H^+$  por la absorción de cationes por parte de la raíz, junto con exudados de ácidos

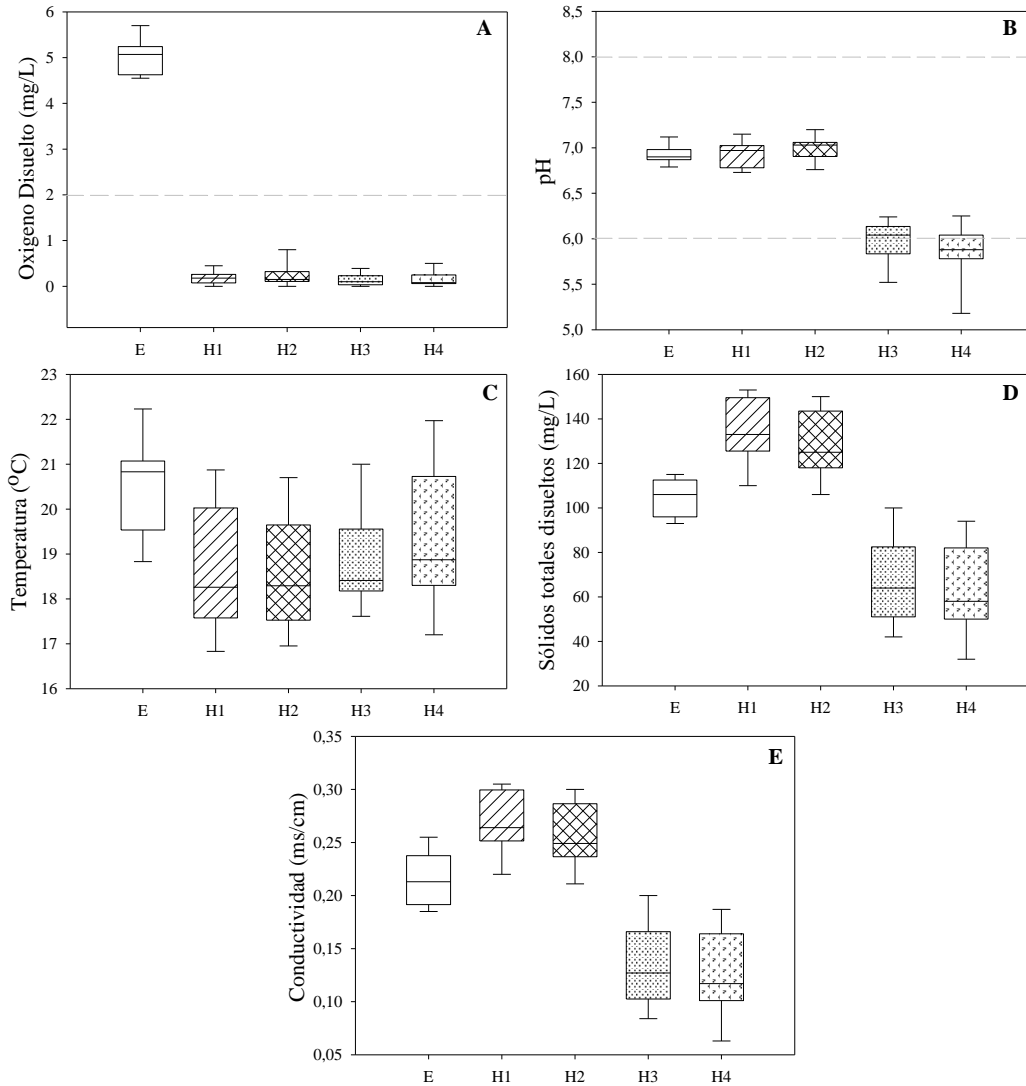
orgánicos y liberación de CO<sub>2</sub> de la respiración de la raíz (Danyue et al., 2019; Janjit, Su, & Rhee, 2007; White & Cousins, 2013).

Varios procesos bioquímicos que regulan la remoción de nutrientes y la eficiencia en el tratamiento de los humedales son afectados por la temperatura, tales como las reacciones en las que intervienen los microorganismos, los procesos que regulan la descomposición de la materia orgánica entre otros. En la Figura 20 (C) se muestra el comportamiento de la temperatura en el afluente y los efluentes de cada sistema, presentando un valor promedio para el afluente de  $20.50 \pm 1^\circ\text{C}$  y para los efluentes de  $18.6 \pm 1.26^\circ\text{C}$  y  $19.07 \pm 1.28^\circ\text{C}$ ; para los no plantados y plantados respectivamente. No se observan diferencias significativas entre el afluente y los efluentes de cada sistema.

La concentración de sólidos totales disueltos en el afluente fue de  $105 \pm 8$  mg/L, los valores medios en los efluentes para los sólidos disueltos totales en los humedales plantados y no plantados fueron de  $65 \pm 19$  mg/L y  $132 \pm 14$  mg/L, respectivamente, (ver Figura 20 (D)). Determinando una diferencia estadísticamente significativa entre los dos sistemas, con un p-valor inferior a 0,001. La eliminación de los sólidos disueltos totales (TDS) en HCFSSH es generalmente efectiva debido a los procesos físicos de sedimentación, filtración, precipitación química y absorción que proporciona el medio de soporte, adicionalmente las plantas tienen un efecto positivo en la eliminación de TDS al reducir la velocidad del agua y alentar la filtración y la biodegradación en la red de la raíz tejita y enredada (Udom, Mbajiorgu, & Oboho, 2018). Este aspecto proporcionado por los Humedales sembrados justifica la discrepancia de la mayor eficiencia en eliminación de los TDS respecto a los no sembrados.

Los sólidos totales disueltos tienen una relación estrecha con la conductividad eléctrica, por lo tanto, se observó un comportamiento similar para este parámetro, presentándose una diferencia significativa entre los sistemas plantados y no plantados, con valores medios de  $0.13 \pm 0.04$  ms/cm y  $0.26 \pm 0.03$  ms/cm, respectivamente. Adicionalmente la conductividad es proporcional a la cantidad de sales disueltas y las plantas tienen la capacidad de incorporarlas mediante la raíz, sirviendo de alimentación

para las plantas de los humedales sembrados y reflejando los resultados de sus efluentes (Udom et al., 2018). En general, la incorporación de los PPCPs en los sistemas de humedales no afecto la calidad del agua tratada; los parámetros de los efluentes se encuentran dentro de los límites establecidos para calidad de vertimientos de aguas residuales según lo estipulado en la Resolución 0631(2015).



**Figura 20.** Parámetros fisicoquímicos medidos a la entrada (E) y a la salida de cada humedal, para los sistemas no plantados (H<sub>1</sub> y H<sub>2</sub>) y los plantados (H<sub>3</sub> y H<sub>4</sub>), y su respectiva replica.

## 5. CONCLUSIONES

- Los tres CE evaluados se hicieron presentes en los diferentes sitios evaluados con concentraciones entre  $< 0.5$  y  $10,66 \mu\text{g/L}$  para la Cbz, entre  $0,8$  y  $7,24 \mu\text{g/L}$  para el Mp y entre  $0,13$  y  $2,64 \mu\text{g/L}$  par el Sil.
- Se determinó que los sistemas plantados son capaces de remover eficientemente compuestos de estructura molecular simple, como el Mp, así como compuestos de estructura molecular más complejas, como fue el caso del Sil. Sin embargo la Cbz se mantuvo como un contaminante recalcitrante frente a este tipo de tratamientos.
- Se lograron eficiencias de remoción superiores al 97% para el Mp tanto en los humedales plantados como los no plantados
- Remociones inferiores al 10% se obtuvieron para Cbz sin presentar diferencias estadísticamente significativas entre los sistemas evaluados.
- El Sil se removió de manera eficiente en los sistemas plantados, con porcentajes de remoción hasta el 97%, mientras que en los no plantados estas remociones disminuyeron casi en un 30%.
- El compuesto mayormente detectado en las macrófitas fue la Cbz, seguido del Sil y finalmente el Mp.
- El compuesto que presentó mayor afinidad por el sustrato fue el Sil, seguido de la Cbz y finalmente el Mp.
- El principal mecanismo de remoción para el Mp parece ser la degradación bacteriana, debido a que no fue detectado en el efluente, ni en el lecho de soporte, ni en las macrófitas, además no se determinaron diferencias entre los sistemas plantados y los no plantados.

- Los parámetros fisicoquímicos de los efluentes estuvieron dentro de los límites establecidos para calidad de vertimientos de aguas residuales según lo estipulado en la Resolución 0631(2015).



## 6. RECOMENDACIONES

- Se recomienda realizar un análisis de cada una de las partes de la planta (raíz, tallo, hojas), para determinar donde se acumula la mayor concentración de contaminantes emergentes.
- Realizar un análisis microbiológico, ya que los microorganismos son parte fundamental para la eficiencia de remoción de los contaminantes, degradación de materia orgánica; este análisis ayudaría a comprender mejor los procesos que se presentan en el interior de los sistemas.
- Se recomienda realizar estudios de remoción de contaminantes emergentes con aguas residuales de la zona, teniendo en cuenta que se evidenció su presencia en aguas superficiales y residuales de la ciudad de Popayán y Santiago de Cali.
- Se recomienda realizar estudios en otras ciudades del país para conocer y determinar la concentración de contaminantes emergentes en aguas superficiales.
- Se recomienda evaluar diferentes diseños de los HC con el fin de determinar si existe alguna configuración que logre remover contaminantes recalcitrantes como la Cbz, la cual presentó eficiencias de remoción inferiores al 10% en el presente trabajo.

## 7. BIBLIOGRAFÍA

- Abbas, S., Greige-Gerges, H., Karam, N., Piet, M.-H., Netter, P., & Magdalou, J. (2010). Metabolism of Parabens (4-Hydroxybenzoic Acid Esters) by Hepatic Esterases and UDP-Glucuronosyltransferases in Man. *Drug Metabolism and Pharmacokinetics*, 25(6), 568–577. <https://doi.org/10.2133/DMPK.DMPK-10-RG-013>
- Akinbile, C. O., Yusoff, M. S., & Ahmad Zuki, A. Z. (2012). Landfill leachate treatment using sub-surface flow constructed wetland by *Cyperus haspan*. *Waste Management*, 32(7), 1387–1393. <https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2012.03.002>
- Alder, A., Bruchet, M., Carballa, M., Clara, A., Joss, D., Löffler, C. M., ... Tuhkanen, T. T. (2006). *Human pharmaceuticals, hormones and fragrances: the challenge of micropollutants in urban water management*. IWA Publishing.
- Alharbi, O. M. L., Basheer, A. A., Khattab, R. A., & Ali, I. (2018). Health and environmental effects of persistent organic pollutants. *Journal of Molecular Liquids*, 263, 442–453. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.05.029>
- Almeida, Â., Calisto, V., Esteves, V. I., Schneider, R. J., Soares, A. M. V. M., Figueira, E., & Freitas, R. (2017). Toxicity associated to uptake and depuration of carbamazepine in the clam *Scrobicularia plana* under a chronic exposure. *Science of the Total Environment*, 580, 1129–1145. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.12.069>
- Andersson, L. (1992). *Revision of Heliconia subgen. Taeniostrobos and subgen. Heliconia (Musaceae-Heliconioideae)*. Council for Nordic Publications in Botany.
- Arias Triguero, Ó. (2004). Estudio de la biodegradación de la materia orgánica en humedales construidos de flujo subsuperficial.
- Arrubla, J. P. (2016). *Remoción de productos farmacéuticos y de cuidado personal (PFCPs), mediante humedales construidos a gran escala*. Retrieved from <http://repositorio.utp.edu.co/dspace/bitstream/handle/11059/7602/628161A779.pdf?se>

quence=1

- Ávila, C., & García, J. (2015). Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) in the Environment and Their Removal from Wastewater through Constructed Wetlands. *Comprehensive Analytical Chemistry*, 67, 195–244. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63299-9.00006-5>
- Ávila, C., Matamoros, V., Reyes-Contreras, C., Piña, B., Casado, M., Mita, L., ... Bayona, J. M. (2014). Attenuation of emerging organic contaminants in a hybrid constructed wetland system under different hydraulic loading rates and their associated toxicological effects in wastewater. *Science of The Total Environment*, 470–471, 1272–1280. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2013.10.065>
- Barbosa, M. O., Moreira, N. F. F., Ribeiro, A. R., Pereira, M. F. R., & Silva, A. M. T. (2016). Occurrence and removal of organic micropollutants: An overview of the watch list of EU Decision 2015/495. *Water Research*, 94, 257–279. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.02.047>
- Bardey, D., Bommier, A., & Jullien, B. (2010). Retail price regulation and innovation: Reference pricing in the pharmaceutical industry. *Journal of Health Economics*, 29(2), 303–316. <https://doi.org/10.1016/J.JHEALECO.2009.11.015>
- Bedoya-Ríos, D. F., Lara-Borrero, J. A., & Enríquez-Hidalgo, A. M. (n.d.). *OCURRENCIA DE CONTAMINANTES EMERGENTES EN*. Retrieved from [https://repository.javeriana.edu.co/bitstream/handle/10554/40186/EnriquezHidalgoAndresMauricio2018\\_anexo2.pdf?sequence=3&isAllowed=y](https://repository.javeriana.edu.co/bitstream/handle/10554/40186/EnriquezHidalgoAndresMauricio2018_anexo2.pdf?sequence=3&isAllowed=y)
- Berglund, B., Khan, G. A., Weisner, S. E. B., Ehde, P. M., Fick, J., & Lindgren, P. E. (2014). Efficient removal of antibiotics in surface-flow constructed wetlands, with no observed impact on antibiotic resistance genes. *Science of the Total Environment*, 476–477, 29–37. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.128>
- Berry, F., & Kress, W. J. (1991). *Heliconia: an identification guide*. Smithsonian

Institution Press.

- Błądzka, D., Gromadzińska, J., & Wąsowicz, W. (2014). Parabens. From environmental studies to human health. *Environment International*, 67, 27–42. <https://doi.org/10.1016/J.ENVINT.2014.02.007>
- Bound, J. P., & Voulvoulis, N. (2005). Household disposal of pharmaceuticals as a pathway for aquatic contamination in the United Kingdom. *Environmental Health Perspectives*, 113(12), 1705–1711. <https://doi.org/10.1289/ehp.8315>
- Brix, H. (1997). Do macrophytes play a role in constructed treatment wetlands? *Water Science and Technology*, 35(5), 11–17. [https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(97\)00047-4](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(97)00047-4)
- Brix, H., & Schierup, H.-H. (1990). SOIL OXYGENATION IN CONSTRUCTED REED BEDS: THE ROLE OF MACROPHYTE AND SOIL-ATMOSPHERE INTERFACE OXYGEN TRANSPORT. *Constructed Wetlands in Water Pollution Control*, 53–66. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-040784-5.50010-3>
- C. Desbrow, †, E. J. Routledge, G. C. Brighty, §, J. P. Sumpter, ‡ and, & Waldock†, M. (1998). Identification of Estrogenic Chemicals in STW Effluent. 1. Chemical Fractionation and in Vitro Biological Screening. <https://doi.org/10.1021/ES9707973>
- Camacho, J. V., Martínez, A. D. L., Gómez, R. G., & Sanz, J. M. (2007). A Comparative Study of Five Horizontal Subsurface Flow Constructed Wetlands using Different Plant Species for Domestic Wastewater Treatment. *Environmental Technology*, 28(12), 1333–1343. <https://doi.org/10.1080/09593332808618897>
- CAS. (2018). REGISTRO DE CAS - El estándar de oro para la información de sustancias químicas.
- Casas-Zapata, J. C., Ríos, K., Florville-Alejandre, T. R., Morató, J., & Peñuela, G. (2013). Influence of chlorothalonil on the removal of organic matter in horizontal subsurface

- flow constructed wetlands. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 48(2), 122–132. <https://doi.org/10.1080/03601234.2013.726909>
- Česen, M., Ahel, M., Terzić, S., Heath, D. J., & Heath, E. (2019). The occurrence of contaminants of emerging concern in Slovenian and Croatian wastewaters and receiving Sava river. *Science of The Total Environment*, 650, 2446–2453. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2018.09.238>
- Challis, J. K., Hanson, M. L., Friesen, K. J., & Wong, C. S. (2014). A critical assessment of the photodegradation of pharmaceuticals in aquatic environments: defining our current understanding and identifying knowledge gaps. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 16(4), 672. <https://doi.org/10.1039/c3em00615h>
- Chen, J., Ying, G.-G., Wei, X.-D., Liu, Y.-S., Liu, S.-S., Hu, L.-X., ... Yang, Y.-Q. (2016). Removal of antibiotics and antibiotic resistance genes from domestic sewage by constructed wetlands: Effect of flow configuration and plant species. *Science of The Total Environment*, 571, 974–982. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2016.07.085>
- Cizmas, L., Sharma, V. K., Gray, C. M., & McDonald, T. J. (2015). Pharmaceuticals and personal care products in waters: occurrence, toxicity, and risk. *Environmental Chemistry Letters*, 13(4), 381–394. <https://doi.org/10.1007/s10311-015-0524-4>
- Clara, M., Strenn, B., Gans, O., Martinez, E., Kreuzinger, N., & Kroiss, H. (2005). Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in a membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plants. *Water Research*, 39(19), 4797–4807. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2005.09.015>
- Cooper, P. F., Job, G. D., Green, M. B., & Shutes, R. B. E. (1996). Reed beds and constructed wetlands for wastewater treatment. *European Water Pollution Control*, 6(7), 49.
- Cronquist, A. (1981). *An integrated system of classification of flowering plants*. Columbia

University Press.

- Cubillos-Garzón, L. A., Casas, J. P., & Morillo, C. A. (2003). Sildenafil in secondary pulmonary hypertension. *International Journal of Cardiology*, 89(1), 101–102. [https://doi.org/10.1016/S0167-5273\(02\)00456-4](https://doi.org/10.1016/S0167-5273(02)00456-4)
- Dahlgren, R. M. T., Clifford, H. T., & Yeo, P. F. (1985). *The Families of the Monocotyledons : Structure, Evolution, and Taxonomy*. Springer Berlin Heidelberg.
- Danyue, C., Xushun, G., Wenying, Z., Shengbing, É., Fei, W., Jungchen, H., & Zhou. (2019). Denitrification- and anammox-dominant simultaneous nitrification, anammox and denitrification (SNAD) process in subsurface flow constructed wetlands. *Bioresource Technology*, 271, 298–305. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2018.09.123>
- Darbre, P. D., Aljarrah, A., Miller, W. R., Coldham, N. G., Sauer, M. J., & Pope, G. S. (2004). Concentrations of parabens in human breast tumours. *Journal of Applied Toxicology*, 24(1), 5–13. <https://doi.org/10.1002/jat.958>
- Daughton, C. G. (2004). Non-regulated water contaminants: Emerging research. *Environmental Impact Assessment Review*, 24(7–8), 711–732. <https://doi.org/10.1016/j.eiar.2004.06.003>
- Davoli, E., Zuccato, E., & Castiglioni, S. (2019). Illicit drugs in drinking water. *Current Opinion in Environmental Science & Health*, 7, 92–97. <https://doi.org/10.1016/J.COESH.2018.12.004>
- Deblonde, T., Cossu-Leguille, C., & Hartemann, P. (2011). Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 214(6), 442–448. <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2011.08.002>
- Delgado, N., Marino, A. N. D., & Ronco, G. A. P. A. (2018). Removal of pharmaceuticals and personal care products from domestic wastewater using rotating biological

- contactors. *International Journal of Environmental Science and Technology*, (123456789). <https://doi.org/10.1007/s13762-018-1658-2>
- Delgado, N., Navarro, A., Marino, D., Peñuela, G. A., & Ronco, A. (2019). Removal of pharmaceuticals and personal care products from domestic wastewater using rotating biological contactors. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 16(1). <https://doi.org/10.1007/s13762-018-1658-2>
- DNP (2016). Retos y perspectivas en la estructuración de proyectos y la gestión contractual de la inversión pública en Colombia. Departamento Nacional de Planeación. Bogotá, D.C., Colombia, 91 pp
- Dordio, A., Carvalho, A. J. P., Teixeira, D. M., Dias, C. B., & Pinto, A. P. (2010a). Removal of pharmaceuticals in microcosm constructed wetlands using *Typha* spp. and LECA. *Bioresource Technology*, 101(3), 886–892. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2009.09.001>
- Dordio, A., Carvalho, A. J. P., Teixeira, D. M., Dias, C. B., & Pinto, A. P. (2010b). Removal of pharmaceuticals in microcosm constructed wetlands using *Typha* spp. and LECA. *Bioresource Technology*, 101(3), 886–892. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.09.001>
- Dordio, A. V., & Carvalho, A. J. P. (2013). Organic xenobiotics removal in constructed wetlands, with emphasis on the importance of the support matrix. *Journal of Hazardous Materials*, 252–253, 272–292. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2013.03.008>
- Ebele, A. J., Abou-Elwafa Abdallah, M., & Harrad, S. (2017). Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment. *Emerging Contaminants*, 3(1), 1–16. <https://doi.org/10.1016/J.EMCON.2016.12.004>
- Eggen, T., Moeder, M., & Arukwe, A. (2010). Municipal landfill leachates: A significant source for new and emerging pollutants. *Science of The Total Environment*, 408(21),

5147–5157. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2010.07.049>

Elorriaga, Y., Marino, D. J., Carriquiriborde, P., & Ronco, A. E. (2013a). Human pharmaceuticals in wastewaters from urbanized areas of Argentina. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 90(4), 397–400. <https://doi.org/10.1007/s00128-012-0919-x>

Elorriaga, Y., Marino, D. J., Carriquiriborde, P., & Ronco, A. E. (2013b). Human Pharmaceuticals in Wastewaters from Urbanized Areas of Argentina. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 90(4), 397–400. <https://doi.org/10.1007/s00128-012-0919-x>

Elorriaga, Y., Marino, D. J., Carriquiriborde, P., & Ronco, A. E. (2013c). Screening of pharmaceuticals in surface water bodies of the Pampas region of Argentina. *International Journal of Environment and Health*, 6(4), 330. <https://doi.org/10.1504/IJENVH.2013.056974>

EPA Archives. (2016).

Eriksson, E., Andersen, H. R., & Ledin, A. (2008). Substance flow analysis of parabens in Denmark complemented with a survey of presence and frequency in various commodities. *Journal of Hazardous Materials*, 156(1–3), 240–259. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2007.12.022>

Faulwetter, J. L., Gagnon, V., Sundberg, C., Chazarenc, F., Burr, M. D., Brisson, J., ... Stein, O. R. (2009). Microbial processes influencing performance of treatment wetlands: A review. *Ecological Engineering*, 35(6), 987–1004. <https://doi.org/10.1016/J.ECOLENG.2008.12.030>

Fent, K., Weston, A., & Caminada, D. (2006). Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquatic Toxicology*, 76(2), 122–159. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2005.09.009>

García Serrano, J., & Corzo Hernández, A. (2008). *Depuración con Humedales*



*Construidos. Guía Práctica de Diseño, Construcción y Explotación de Sistemas de Humedales de Flujo Subsuperficial* (1st ed.). Barcelona : Universidad Politécnica de Catalunya .

García-Torres, A. M., & Aldana-Becerra, O. E. (2016). Caracterización de eventos adversos y problemas relacionados con Carbamazepina reportados al programa distrital de Farmacovigilancia, Bogotá D.C 2008-2015. Universidad de Ciencias Aplicadas Y Ambientales (U.D.C.A), 1–77.

Gavrilescu, M., Demnerová, K., Aamand, J., Agathos, S., & Fava, F. (2015a). Emerging pollutants in the environment: present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation. *New Biotechnology*, 32(1), 147–156. <https://doi.org/10.1016/J.NBT.2014.01.001>

Gavrilescu, M., Demnerová, K., Aamand, J., Agathos, S., & Fava, F. (2015b). Emerging pollutants in the environment: present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation. *New Biotechnology*, 32(1), 147–156. <https://doi.org/10.1016/j.nbt.2014.01.001>

Geissen, V., Mol, H., Klumpp, E., Umlauf, G., Nadal, M., van der Ploeg, M., ... Ritsema, C. J. (2015). Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management. *International Soil and Water Conservation Research*, 3(1), 57–65. <https://doi.org/10.1016/J.ISWCR.2015.03.002>

Gómez, F., Davila, H., Costa, A., Acuña, A., Wadskier, L. A., Plua, P., & Andean Group of Erectile Dysfunction Study. (2002). Efficacy and safety of oral sildenafil citrate (Viagra) in the treatment of male erectile dysfunction in Colombia, Ecuador, and Venezuela: a double-blind, multicenter, placebo-controlled study. *International Journal of Impotence Research*, 14 Suppl 2, S42-7. <https://doi.org/10.1038/sj.ijir.3900897>

Goldstein, W. E. (2014). *Pharmaceutical Accumulation in the Environment*.

- Gracia-Lor, E., Martínez, M., Sancho, J. V., Peñuela, G., & Hernández, F. (2012). Multi-class determination of personal care products and pharmaceuticals in environmental and wastewater samples by ultra-high performance liquid-chromatography-tandem mass spectrometry. *Talanta*, *99*, 1011–1023. <https://doi.org/10.1016/J.TALANTA.2012.07.091>
- Grossberger, A., Hadar, Y., Borch, T., & Chefetz, B. (2014). Biodegradability of pharmaceutical compounds in agricultural soils irrigated with treated wastewater. *Environmental Pollution*, *185*, 168–177. <https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2013.10.038>
- Guo, Y., Wang, L., & Kannan, K. (2014). Phthalates and Parabens in Personal Care Products From China: Concentrations and Human Exposure. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, *66*(1), 113–119. <https://doi.org/10.1007/s00244-013-9937-x>
- Guzmán, C., Sánchez, S., Mora, K., Bustos, R., Barrera, E., Alvarez, J., & Pinzón, M. (2019). Emerging pollutants in the urban water cycle in Latin America: A review of the current literature. *Journal of Environmental Management*, *237*, 408–423. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2019.02.100>
- Hijosa-Valsero, M., Matamoros, V., Sidrach-Cardona, R., Martín-Villacorta, J., Bécares, E., & Bayona, J. M. (2010a). Comprehensive assessment of the design configuration of constructed wetlands for the removal of pharmaceuticals and personal care products from urban wastewaters. *Water Research*, *44*(12), 3669–3678. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.04.022>
- Hijosa-Valsero, M., Matamoros, V., Sidrach-Cardona, R., Martín-Villacorta, J., Bécares, E., & Bayona, J. M. (2010b). Comprehensive assessment of the design configuration of constructed wetlands for the removal of pharmaceuticals and personal care products from urban wastewaters. *Water Research*, *44*(12), 3669–3678. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.04.022>

- Hijosa-Valsero, M., Reyes-Contreras, C., Domínguez, C., Bécares, E., & Bayona, J. M. (2016). Behaviour of pharmaceuticals and personal care products in constructed wetland compartments: Influent, effluent, pore water, substrate and plant roots. *Chemosphere*, *145*, 508–517. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.11.090>
- Houtman, C. J. (2010). Emerging contaminants in surface waters and their relevance for the production of drinking water in Europe. *Journal of Integrative Environmental Sciences*, *7*(4), 271–295. <https://doi.org/10.1080/1943815X.2010.511648>
- Hua, G., Zeng, Y., Zhao, Z., Cheng, K., & Chen, G. (2014). Applying a resting operation to alleviate bioclogging in vertical flow constructed wetlands: An experimental lab evaluation. *Journal of Environmental Management*, *136*, 47–53. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2014.01.030>
- Huang, J., Cai, W., Zhong, Q., & Wang, S. (2013). Influence of temperature on micro-environment, plant eco-physiology and nitrogen removal effect in subsurface flow constructed wetland. *Ecological Engineering*, *60*, 242–248. <https://doi.org/10.1016/J.ECOLENG.2013.07.023>
- Huaqing, L., Zhen, H., Jian Zhang, Ngo, H. H., Wenshan, G., Shuang, L., ... Haiming, W. (2016). Optimizations on supply and distribution of dissolved oxygen in constructed wetlands: A review. *Bioresource Technology*, *214*, 797–805. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2016.05.003>
- Huerta-Fontela, M., Galceran, M. T., & Ventura, F. (2011). Occurrence and removal of pharmaceuticals and hormones through drinking water treatment. *Water Research*, *45*(3), 1432–1442. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2010.10.036>
- Janjit, I., Su, W. Y., & Rhee, J. S. (2007). Nutrient removals by 21 aquatic plants for vertical free surface-flow (VFS) constructed wetland. *Ecological Engineering*, *29*(3), 287–293. <https://doi.org/10.1016/J.ECOLENG.2006.09.010>
- Janna, H. (2011). *Occurrence and Removal of Emerging Contaminants in Wastewaters*.

Brunel University London.

- Jelić, A., Petrović, M., & Barceló, D. (2012). Pharmaceuticals in Drinking Water (pp. 47–70). Springer, Berlin, Heidelberg. [https://doi.org/10.1007/698\\_2011\\_133](https://doi.org/10.1007/698_2011_133)
- John Wilkinson, Hooda, P., Barker, J., Barton, S., & Swinden, J. (2017). Occurrence, fate and transformation of emerging contaminants in water: An overarching review of the field. *Environmental Pollution*, 231, 954–970. <https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2017.08.032>
- Jung, C., Son, A., Her, N., Zoh, K. D., Cho, J., & Yoon, Y. (2015). Removal of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals, and personal care products in water using carbon nanotubes: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 27, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.12.035>
- Kadlec, R., Wallace, S., & Wallace, S. (2008). *Treatment Wetlands, Second Edition*. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781420012514>
- Kahl, S., Nivala, J., van Afferden, M., Müller, R. A., & Reemtsma, T. (2017). Effect of design and operational conditions on the performance of subsurface flow treatment wetlands: Emerging organic contaminants as indicators. *Water Research*, 125, 490–500. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.09.004>
- Kalra, Y. (1997). *Handbook of Reference Methods for Plant Analysis*. (Y. Kalra, Ed.). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781420049398>
- Kasprzyk-Hordern, B., Barden, R., Petrie, B., Youdan, J., & Smith, B. D. (2017). Multi-residue determination of micropollutants in *Phragmites australis* from constructed wetlands using microwave assisted extraction and ultra-high-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 959, 91–101. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2016.12.042>
- Khurelbaatar, G., Sullivan, C. M., van Afferden, M., Rahman, K. Z., Fühner, C., Gerel, O.,

- ... Müller, R. A. (2017). Application of primary treated wastewater to short rotation coppice of willow and poplar in Mongolia: Influence of plants on treatment performance. *Ecological Engineering*, 98, 82–90. <https://doi.org/10.1016/J.ECOLENG.2016.10.010>
- Knowles, P., Dotro, G., Nivala, J., & García, J. (2011). Clogging in subsurface-flow treatment wetlands: Occurrence and contributing factors. *Ecological Engineering*, 37(2), 99–112. <https://doi.org/10.1016/J.ECOLENG.2010.08.005>
- Kolpin, D. W., Furlong, E. T., Meyer, M. T., Thurman, E. M., Zaugg, S. D., Barber, L. B., & Buxton, H. T. (2002). Pharmaceuticals, Hormones, and Other Organic Wastewater Contaminants in U.S. Streams, 1999–2000: A National Reconnaissance. <https://doi.org/10.1021/ES011055J>
- Kruopienė, J., & Dvarionienė, J. (2007). Pharmaceutical Pathways to the Environment in Lithuania. *Environmental Research, Engineering & Management*, 33–39; Vol. 41; Issue 3.
- Kumar, A., & Xagorarakis, I. (2010). Pharmaceuticals, personal care products and endocrine-disrupting chemicals in U.S. surface and finished drinking waters: A proposed ranking system. *Science of The Total Environment*, 408(23), 5972–5989. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2010.08.048>
- Langeland, K., Netherland, M., & Haller, W. (n.d.). Cyperus haspan - Centro UF / IFAS para Plantas Acuáticas e Invasoras.
- Lee, S. K., Kim, D.-H., & Yoo, H. H. (2011). Comparative metabolism of sildenafil in liver microsomes of different species by using LC/MS-based multivariate analysis. *Journal of Chromatography B*, 879(28), 3005–3011. <https://doi.org/10.1016/J.JCHROMB.2011.08.037>
- Li, Y., Zhu, G., Ng, W. J., & Tan, S. K. (2014a). A review on removing pharmaceutical contaminants from wastewater by constructed wetlands: Design, performance and

- mechanism. *Science of The Total Environment*, 468–469, 908–932. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2013.09.018>
- Li, Y., Zhu, G., Ng, W. J., & Tan, S. K. (2014b). A review on removing pharmaceutical contaminants from wastewater by constructed wetlands: Design, performance and mechanism. *Science of The Total Environment*, 468–469, 908–932. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.09.018>
- Lin, Y. L., & Li, B. K. (2016). Removal of pharmaceuticals and personal care products by *Eichhornia crassipe* and *Pistia stratiotes*. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 58, 318–323. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.06.007>
- Liu, J., Lu, G., Xie, Z., Zhang, Z., Li, S., & Yan, Z. (2015). Occurrence, bioaccumulation and risk assessment of lipophilic pharmaceutically active compounds in the downstream rivers of sewage treatment plants. *Science of The Total Environment*, 511, 54–62. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.12.033>
- Loughlin, T. M. Mac, Peluso, L., & Marino, D. J. G. (2017). Science of the Total Environment Pesticide impact study in the peri-urban horticultural area of Gran La. *Science of the Total Environment*, 598, 572–580. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.116>
- Madera-Parra, C. A., Jiménez-Bambague, E. M., Toro-Vélez, A. F., Lara-Borrero, J. A., Bedoya-Ríos, D. F., & Duque-Pardo, V. (2018). ESTUDIO EXPLORATORIO DE LA PRESENCIA DE MICROCONTAMINANTES EN EL CICLO URBANO DEL AGUA EN COLOMBIA: CASO DE ESTUDIO SANTIAGO DE CALI. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 34(3), 475–487. Retrieved from <https://www.revistascca.unam.mx/rica/index.php/rica/article/view/RICA.2018.34.03.10/46774>
- Martinez, M., & Peñuela, G. A. (2012). Analysis of triclosan and 4n-nonylphenol in Colombian reservoir water by gas chromatography-mass spectrometry. *Water and*

*Environment Journal*, 27(3), n/a-n/a. <https://doi.org/10.1111/j.1747-6593.2012.00360.x>

Mashayekh-Salehi, A., & Moussavi, G. (2016). Removal of acetaminophen from the contaminated water using adsorption onto carbon activated with  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . *Desalination and Water Treatment*, 57(27), 12861–12873. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1051588>

Matamoros, V., Arias, C. A., Nguyen, L. X., Salvadó, V., & Brix, H. (2012). Occurrence and behavior of emerging contaminants in surface water and a restored wetland. *Chemosphere*, 88(9), 1083–1089. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2012.04.048>

Matamoros, V., García, J., & Bayona, J. (2005). Behavior of Selected Pharmaceuticals in Subsurface Flow Constructed Wetlands: A Pilot-Scale Study. <https://doi.org/10.1021/ES050022R>

Matamoros, V., García, J., & Bayona, J. M. (2008). Organic micropollutant removal in a full-scale surface flow constructed wetland fed with secondary effluent. *Water Research*, 42(3), 653–660. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.08.016>

Matamoros, V., Gutiérrez, R., Ferrer, I., García, J., & Bayona, J. M. (2015). Capability of microalgae-based wastewater treatment systems to remove emerging organic contaminants: A pilot-scale study. *Journal of Hazardous Materials*, 288, 34–42. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.02.002>

Matamoros, V., Rodríguez, Y., & Bayona, J. M. (2017). Mitigation of emerging contaminants by full-scale horizontal flow constructed wetlands fed with secondary treated wastewater. *Ecological Engineering*, 99, 222–227. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.11.054>

Matamoros, V., Rodríguez, Y., & Bayona, J. M. (2017). Mitigation of emerging contaminants by full-scale horizontal flow constructed wetlands fed with secondary

- treated wastewater. *Ecological Engineering*, 99, 222–227.  
<https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.11.054>
- Matamoros, V., & Salvadó, V. (2012). Evaluation of the seasonal performance of a water reclamation pond-constructed wetland system for removing emerging contaminants. *Chemosphere*, 86(2), 111–117.  
<https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2011.09.020>
- Matamoros, V., Uggetti, E., García, J., & Bayona, J. M. (2016). Assessment of the mechanisms involved in the removal of emerging contaminants by microalgae from wastewater: A laboratory scale study. *Journal of Hazardous Materials*, 301, 197–205.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.08.050>
- Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible. (2010). Decreto Numero 3930 de 2010, 26.
- Ministerio de Salud y Protección Social (2014). Decreto Numero 351, 2(49), 1–11.
- Miyagusku, L., Morgano, M. A., Rabonato, L. C., Quintaes, K. D., & Milani, R. F. (2013). As, Cd, Cr, Pb and Hg in seafood species used for sashimi and evaluation of dietary exposure. *Food Control*, 36(1), 24–29. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2013.07.036>
- Nivala, J., Kahl, S., Boog, J., van Afferden, M., Reemtsma, T., & Müller, R. A. (2019). Dynamics of emerging organic contaminant removal in conventional and intensified subsurface flow treatment wetlands. *Science of The Total Environment*, 649, 1144–1156. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2018.08.339>
- NORMAN. (2016). Network of reference laboratories, research centres and related organisations for monitoring of emerging environmental substances. *WHY DO WE NEED TO ADDRESS EMERGING SUBSTANCES?* Retrieved from <https://www.norman-network.net/?q=node/19>
- Nowak, K., Ratajczak–Wrona, W., Górska, M., & Jabłońska, E. (2018). Parabens and their



- effects on the endocrine system. *Molecular and Cellular Endocrinology*, 474, 238–251. <https://doi.org/10.1016/J.MCE.2018.03.014>
- Oldenkamp, R., Beusen, A. H. W., & Huijbregts, M. A. J. (2019). Aquatic risks from human pharmaceuticals—modelling temporal trends of carbamazepine and ciprofloxacin at the global scale. *Environmental Research Letters*, 14(3), 34003. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/ab0071>
- Oldenkamp, R., Huijbregts, M. A. J., Hollander, A., Versporten, A., Goossens, H., & Ragas, A. M. J. (2013). Spatially explicit prioritization of human antibiotics and antineoplastics in Europe. *Environment International*, 51, 13–26. <https://doi.org/10.1016/J.ENVINT.2012.09.010>
- Ortiz de García, S., Pinto Pinto, G., García Encina, P., & Irusta Mata, R. (2013). Consumption and occurrence of pharmaceutical and personal care products in the aquatic environment in Spain. *Science of The Total Environment*, 444, 451–465. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2012.11.057>
- Özengin, N., & Elmaci, A. (2016a). Removal of Pharmaceutical Products in a Constructed Wetland. *Iranian Journal of Biotechnology*, 14(4), 221–229. <https://doi.org/10.15171/ijb.1223>
- Özengin, N., & Elmaci, A. (2016b). Removal of Pharmaceutical Products in a Constructed Wetland. *Iranian Journal of Biotechnology*, 14(4), 221–229. <https://doi.org/10.15171/ijb.1223>
- Pal, A., He, Y., Jekel, M., Reinhard, M., & Gin, K. (2014). Emerging contaminants of public health significance as water quality indicator compounds in the urban water cycle. *Environment International*, 71, 46–62. <https://doi.org/10.1016/J.ENVINT.2014.05.025>
- Peake, B. M., Braund, R., Tong, A. Y. C., & Tremblay, L. A. (2015). The Life-Cycle of Pharmaceuticals in the Environment. *The Life-Cycle of Pharmaceuticals in the*

Environment (1st ed.). Elsevier Ltd. <http://doi.org/10.1016/C2013-0-18158-5>

Pérez, A., Amézquita, C., & Torres, P. (2012). Identificación y priorización de peligros como herramientas de la gestión del riesgo en sistemas de distribución de agua potable. *Ingeniería Y Universidad*, 16(2), 449–469.

Pérez, M. R., Rossi, A. S., Bacchetta, C., Elorriaga, Y., Carriquiriborde, P., & Cazenave, J. (2018). In situ evaluation of the toxicological impact of a wastewater effluent on the fish *Prochilodus lineatus*: biochemical and histological assessment. *Ecological Indicators*, 84, 345–353. <https://doi.org/10.1016/J.ECOLIND.2017.09.004>

Petrovic, & et al. (2009). Fate and removal of pharmaceuticals and illicit drugs in conventional and membrane bioreactor wastewater treatment plants and by riverbank filtration, 3979–4003. <https://doi.org/10.1098/rsta.2009.0105>

*Política Farmacéutica Nacional DNP-DDS-DDE Ministerio de Salud y Protección Social*-. (n.d.). Retrieved from [https://www.minsalud.gov.co/Documentos\\_y\\_Publicaciones/Politica Farmacéutica Nacional.pdf](https://www.minsalud.gov.co/Documentos_y_Publicaciones/Politica_Farmacéutica_Nacional.pdf)

Prathna, T. C., Sharma, S. K., & Kennedy, M. (2018). Separation and Purification Technology Nanoparticles in household level water treatment: An overview. *Separation and Purification Technology*, 199(January), 260–270. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.01.061>

PubChem. (2018). Explore Chemistry Quickly find chemical information from authoritative sources.

Ramesh Reddy, K., DeLaune, R., & DeLaune, R. D. (2008). *Biogeochemistry of Wetlands*. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9780203491454>

Ribeiro, A. R., Nunes, O. C., Pereira, M. F. R., & Silva, A. M. T. (2015). An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. *Environment International*, 75, 33–51.

<https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.10.027>

- Riva, F., Castiglioni, S., Fattore, E., Manenti, A., Davoli, E., & Zuccato, E. (2018). Monitoring emerging contaminants in the drinking water of Milan and assessment of the human risk. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 221(3), 451–457. <https://doi.org/10.1016/J.IJHEH.2018.01.008>
- Rivera-Utrilla, J., Sánchez-Polo, M., Ferro-García, M. Á., Prados-Joya, G., & Ocampo-Pérez, R. (2013). Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. *Chemosphere*, 93(7), 1268–1287. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2013.07.059>
- Roberts, J., Kumar, A., Du, J., Hepplewhite, C., Ellis, D. J., Christy, A. G., & Beavis, S. G. (2016). Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in Australia's largest inland sewage treatment plant, and its contribution to a major Australian river during high and low flow. *Science of the Total Environment*, 541, 1625–1637. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.03.145>
- Rocco, L., Frenzilli, G., Zito, G., Archimandritis, A., Peluso, C., & Stingo, V. (2012). Genotoxic effects in fish induced by pharmacological agents present in the sewage of some Italian water-treatment plants. *Environmental Toxicology*, 27(1), 18–25. <https://doi.org/10.1002/tox.20607>
- Rojas Mayorquín Citlalli Micaela. (2011). Estudios de la contaminación de los recursos hídricos en la cuenca del Río San Pedro, previos a la construcción de una hidroeléctrica (P.H. Las Cruces) en Nayarit, México. Retrieved from <http://biblioteca.cucba.udg.mx:8080/xmlui/handle/123456789/5088>
- RxList. (2006). RxList: el índice de medicamentos en Internet para información sobre medicamentos recetados, interacciones y efectos secundarios.
- Sanderson, H., Johnson, D. J., Reitsma, T., Brain, R. A., Wilson, C. J., & Solomon, K. R. (2004). Ranking and prioritization of environmental risks of pharmaceuticals in

- surface waters. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 39(2), 158–183. <https://doi.org/10.1016/J.YRTPH.2003.12.006>
- Sauvé, S., & Desrosiers, M. (2014). A review of what is an emerging contaminant. *Chemistry Central Journal*, 8(1), 15. <https://doi.org/10.1186/1752-153X-8-15>
- Scaglione, F., Donde, S., Hassan, T. A., & Jannini, E. A. (2017). Phosphodiesterase Type 5 Inhibitors for the Treatment of Erectile Dysfunction: Pharmacology and Clinical Impact of the Sildenafil Citrate Orodispersible Tablet Formulation. *Clinical Therapeutics*, 39(2), 370–377. <https://doi.org/10.1016/J.CLINTHERA.2017.01.001>
- Scheytt, T. J., Mersmann, P., & Heberer, T. (2006). Mobility of pharmaceuticals carbamazepine, diclofenac, ibuprofen, and propyphenazone in miscible-displacement experiments. *Journal of Contaminant Hydrology*, 83(1–2), 53–69. <https://doi.org/10.1016/J.JCONHYD.2005.11.002>
- Shane A. Snyder, Daniel L. Villeneuve, Erin M. Snyder, A., & Giesy, J. P. (2001). Identification and Quantification of Estrogen Receptor Agonists in Wastewater Effluents. <https://doi.org/10.1021/ES001254N>
- Sharif, F., Westerhoff, P., & Herckes, P. (2014). Impact of hydraulic and carbon loading rates of constructed wetlands on contaminants of emerging concern (CECs) removal. *Environmental Pollution*, 185, 107–115. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.10.001>
- Sodré, F. F., Locatelli, M. A. F., & Jardim, W. F. (2010). Occurrence of Emerging Contaminants in Brazilian Drinking Waters: A Sewage-To-Tap Issue. *Water, Air, and Soil Pollution*, 206(1–4), 57–67. <https://doi.org/10.1007/s11270-009-0086-9>
- Soni, M. G., Taylor, S. L., Greenberg, N. A., & Burdock, G. A. (2002). Evaluation of the health aspects of methyl paraben: a review of the published literature. *Food and Chemical Toxicology*, 40(10), 1335–1373. [https://doi.org/10.1016/S0278-6915\(02\)00107-2](https://doi.org/10.1016/S0278-6915(02)00107-2)

- Stottmeister, U., Wießner, A., Kusch, P., Kappelmeyer, U., Kästner, M., Bederski, O., ... Moormann, H. (2003). Effects of plants and microorganisms in constructed wetlands for wastewater treatment. *Biotechnology Advances*, 22(1–2), 93–117. <https://doi.org/10.1016/J.BIOTECHADV.2003.08.010>
- Stumm-Zollinger, E., & Fair, G. M. (1965). Biodegradation of steroid hormones. *Journal of Water Pollution Control Federation*, 37, p1506-1510.
- Tang, X.-Y., Yang, Y., McBride, M. B., Tao, R., Dai, Y.-N., & Zhang, X.-M. (2019). Removal of chlorpyrifos in recirculating vertical flow constructed wetlands with five wetland plant species. *Chemosphere*, 216, 195–202. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2018.10.150>
- Taylor, P., Casas-zapata, J. C., & Ríos, K. (2013). Journal of Environmental Science and Health , Part B : Influence of chlorothalonil on the removal of organic matter in horizontal subsurface flow constructed wetlands Influence of chlorothalonil on the removal of organic matter in horizontal subsurface fl, (January 2014), 37–41. <https://doi.org/10.1080/03601234.2013.726909>
- Tejeda, A., López, Z., Rojas, D., Reyna, M. Z., Barrera, A., Zurita, F., ... Zurita, F. (2015). Eficiencia de tres sistemas de humedales híbridos para la remoción de carbamazepina. *Tecnología Y Ciencias Del Agua*, 6(6), 19–31.
- Tejeda, A., Torres-bojorges, Á. X., & Zurita, F. (2017). Carbamazepine removal in three pilot-scale hybrid wetlands planted with ornamental species. *Ecological Engineering*, 98, 410–417. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.04.012>
- Tejeda, A., Torres-Bojorges, Á. X., & Zurita, F. (2017). Carbamazepine removal in three pilot-scale hybrid wetlands planted with ornamental species. *Ecological Engineering*, 98(98), 410–417. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.04.012>
- Teresa Barriuso, M. (2009). *XXXIII reunión bienal de la real sociedad española de física (tomo II)*. Retrieved from

[https://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/18783/3/Bienal\\_Santander\\_XXXIII\\_Tomo2\\_p90.pdf](https://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/18783/3/Bienal_Santander_XXXIII_Tomo2_p90.pdf)

- Ternes, T. A. (1998). Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water Research*, 32(11), 3245–3260. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00099-2](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00099-2)
- Thai, P. K., Lai, F. Y., Bruno, R., van Dyken, E., Hall, W., O'Brien, J., ... Mueller, J. F. (2016). Refining the excretion factors of methadone and codeine for wastewater analysis - Combining data from pharmacokinetic and wastewater studies. *Environment International*, 94, 307–314. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2016.05.033>
- Troyer, J. L., & Krasnikov, A. V. (2011). The Effect of Price Regulation on Innovation in the Pharmaceutical Industry. *Journal of Applied Business Research (JABR)*, 18(4). <https://doi.org/10.19030/jabr.v18i4.2131>
- Udom, J. I., Mbajiorgu, C. C., & Oboho, E. O. (2018). Development and evaluation of a constructed pilot-scale horizontal subsurface flow wetland treating piggery wastewater. *Ain Shams Engineering Journal*, 9(4), 3179–3185. <https://doi.org/10.1016/J.ASEJ.2018.04.002>
- USEPA- US Environmental Protection Agency. (2015). Contaminants of Emerging Concern including Pharmaceuticals and Personal Care Products. Retrieved from <https://www.epa.gov/wqc/contaminants-emerging-concern-including-pharmaceuticals-and-personal-care-products>
- Verbrugh, H. A. (2003). Mapping antibiotic use and resistance in the Netherlands: SWAB and NethMap. *The Netherlands Journal of Medicine*, 61(11), 341–342.
- Verlicchi, P., Galletti, A., Petrovic, M., Barceló, D., Al Aukidy, M., & Zambello, E. (2013). Removal of selected pharmaceuticals from domestic wastewater in an activated sludge system followed by a horizontal subsurface flow bed — Analysis of their respective contributions. *Science of The Total Environment*, 454–455, 411–425. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2013.03.044>

- Verlicchi, P., & Zambello, E. (2014). How efficient are constructed wetlands in removing pharmaceuticals from untreated and treated urban wastewaters? A review. *Science of The Total Environment*, 470–471, 1281–1306. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2013.10.085>
- Vymazal, J. (2005). Horizontal sub-surface flow and hybrid constructed wetlands systems for wastewater treatment. *Ecological Engineering*, 25(5), 478–490. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2005.07.010>
- Vymazal, J. (2011). Constructed Wetlands for Wastewater Treatment: Five Decades of Experience †. *Environmental Science & Technology*, 45(1), 61–69. <https://doi.org/10.1021/es101403q>
- Vymazal, J., Dvořáková Březinová, T., Koželuh, M., & Kule, L. (2017). Occurrence and removal of pharmaceuticals in four full-scale constructed wetlands in the Czech Republic – the first year of monitoring. *Ecological Engineering*, 98, 354–364. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.08.010>
- White, S. A., & Cousins, M. M. (2013). Floating treatment wetland aided remediation of nitrogen and phosphorus from simulated stormwater runoff. *Ecological Engineering*, 61, 207–215. <https://doi.org/10.1016/J.ECOLENG.2013.09.020>
- Wilkinson, J., Hooda, P. S., Barker, J., Barton, S., & Swinden, J. (2017). Occurrence, fate and transformation of emerging contaminants in water: An overarching review of the field. *Environmental Pollution*, 231, 954–970. <https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2017.08.032>
- Williams, M., Kookana, R. S., Mehta, A., Yadav, S. K., Tailor, B. L., & Maheshwari, B. (2019). Emerging contaminants in a river receiving untreated wastewater from an Indian urban centre. *Science of The Total Environment*, 647, 1256–1265. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2018.08.084>
- Xue, X., Xue, J., Liu, W., Adams, D. H., & Kannan, K. (2017). Trophic Magnification of

- Parabens and Their Metabolites in a Subtropical Marine Food Web. *Environmental Science & Technology*, 51(2), 780–789. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b05501>
- Yan, Q., Feng, G., Gao, X., Sun, C., Guo, J., & Zhu, Z. (2016). Removal of pharmaceutically active compounds (PhACs) and toxicological response of *Cyperus alternifolius* exposed to PhACs in microcosm constructed wetlands. *Journal of Hazardous Materials*, 301, 566–575. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2015.08.057>
- Yang, Y., Zhao, Y., Liu, R., & Morgan, D. (2018). Global development of various emerged substrates utilized in constructed wetlands. *Bioresource Technology*, 261, 441–452. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2018.03.085>
- Yavuztürk, B., Bucak, S., & Özilgen, M. (2018). Waste generation, product yield evaluation and exergy analysis during bisphosphonate synthesis and medical drug production processes. *Journal of Cleaner Production*, 198, 242–257. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2018.06.307>
- Zenobio, J. E., Sanchez, B. C., Leet, J. K., Archuleta, L. C., & Sepúlveda, M. S. (2015). Presence and effects of pharmaceutical and personal care products on the Baca National Wildlife Refuge, Colorado. *Chemosphere*, 120, 750–755. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2014.10.050>
- Zhang, D., Gersberg, R. M., Ng, W. J., & Tan, S. K. (2014). Removal of pharmaceuticals and personal care products in aquatic plant-based systems: A review. *Environmental Pollution*, 184, 620–639. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.09.009>
- Zhang, L., Lv, T., Zhang, Y., Stein, O. R., Arias, C. A., Brix, H., & Carvalho, P. N. (2017). Effects of constructed wetland design on ibuprofen removal – A mesocosm scale study. *Science of The Total Environment*, 609, 38–45. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2017.07.130>
- Zhang, Y., Geißen, S.-U., & Gal, C. (2008). Carbamazepine and diclofenac: Removal in



wastewater treatment plants and occurrence in water bodies. *Chemosphere*, 73(8), 1151–1161. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2008.07.086>

Zurita, F., Anda, J. De, & Belmont, M. A. (2009). Treatment of domestic wastewater and production of commercial flowers in vertical and horizontal subsurface-flow constructed wetlands, 35, 861–869. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2008.12.026>

## ANEXOS

*Anexo 1.* Tabla resumen de los resultados del diagnóstico realizado en las ciudades de Popayán y Santiago de Cali

<b>Diagnóstico Popayán</b>									
Código	Cuerpo de agua	PPCPs (µg/L)			Parámetros fisicoquímicos				
		Cbz	Sil	Mp	pH	OD (mg/L)	Cond (ms/cm)	T (°C)	SST (mg/L)
HSJ	Caja de inspección	<0,25	<0,25	2,53	6,7	1,75	0,081	17,21	41
Ae	Rio molino	10,66	1,12	7,24	7,1	1,59	0,085	17,63	42
Ae <sub>+1 km</sub>	Rio molino	<0,25	0,60	0,95	7,29	1,23	0,193	18,65	98
JL	Rio Ejido	8,16	1,23	1,57	6,99	0,56	0,273	19,02	137
JL <sub>+1 km</sub>	Rio Ejido	1,37	0,74	1,09	7,18	1,00	0,206	18,46	103
LG	Rio Cauca	<0,25	1,81	0,88	5,43	1,86	0,152	15,46	76
LG <sub>+1 km</sub>	Rio Cauca	0,58	1,16	0,80	6,02	1,78	0,143	15,78	71
<b>Diagnóstico Santiago de Cali</b>									
PH	Rio Cauca	ND	ND	4,65	6,35	6,35	7,11	0,108	NA
CS	Rio Cauca	0,60	1,60	2,24	6,41	6,41	3,26	0,329	NA
PPA	Bocatoma – PTAP	ND	1,65	4,10	6,32	6,32	6,28	0,108	NA
PPE	Efluente – PTAP	1,47	2,03	<0.25	7,88	7,88	5,77	0,143	NA
EDA	Afluente - PTAR	ND	0,54	1,34	6,97	6,99	1,11	0,723	NA
EDE	Efluente - PTAR	0,70	2,64	2,33	6,99	6,62	2,00	0,736	NA
PC	Rio Cauca	0,50	0,55	2,71	6,62	6,35	7,11	0,108	NA

NA: No analizado

Anexo 2. Concentraciones de PPCPs en los sistemas de Humedales

Carbamazepina (Cbz)						
Muestreo	Fecha de muestreo	Afluente (µg/L)	Efluentes (µg/L)			
			H1	H2	H3	H4
Blanco	13-feb	0	<5	<5	<5	<5
1	16-feb	156	54	42	61	56
2	6-mar	165	131	123	146	145
3	23-mar	167	141	142	151	152
4	13-abr	108	162	148	153	160
5	4-may	133	121	117	136	133
6	25-may	227	184	173	181	181
7	12-jun	230	198	194	203	199
8	3-jul	155	152	159	161	167
<b>Promedio</b>		169	143	137	149	149
<b>Desv. Estandar</b>		42	44	46	41	42
Sildenafil (Sil)						
Blanco	13-feb	0	<5	<5	<5	<5
1	16-feb	46	<5	<5	<5	<5
2	6-mar	46	5	<5	<5	<5
3	23-mar	50	8	9	<5	<5
4	13-abr	35	14	13	<5	<5
5	4-may	115	62	63	17	16
6	25-may	194	42	65	15	15
7	12-jun	198	67	75	7	5
8	3-jul	167	60	67	9	20
<b>Promedio</b>		106	37	49	12	14
<b>Desv. Estandar</b>		71	27	29	4	6
Metilparabeno (Mp)						
Blanco	13-feb	0	<5	<5	<5	<5
1	16-feb	160	<5	<5	<5	<5
2	6-mar	196	<5	<5	<5	<5
3	23-mar	208	<5	<5	<5	<5
4	13-abr	130	<5	<5	<5	<5
5	4-may	133	<5	<5	<5	<5
6	25-may	227	<5	<5	<5	<5
7	12-jun	239	<5	<5	<5	<5
8	3-jul	124	<5	<5	<5	<5
<b>Promedio</b>		177	<5	<5	<5	<5
<b>Desv. Estandar</b>		46	-	-	-	-

**Anexo 3.** Tabla resumen de los resultados del análisis fisicoquímico

Parámetro	Muestreo	Afluente	Efluente				Limite (Res. 0631)
			H1	H2	H3	H4	
DQO (mg/L)	Blanco		57,8	63,1	120	34,9	200
	1	251	67,8	55,5	35,2	31,3	
	2	200	29,7	<15	37,5	21,2	
	3	193	<15	<15	<15	<15	
	4	184	<15	<15	<15	<15	
	5	187	22,3	<15	<15	<15	
	6	188	<15	<15	25,4	<15	
	7	166	<15	29	<15	<15	
	8	210	< 15	31	<15	<15	
pH (Unidades de pH)	Blanco		6,78	6,76	6,22	6,17	6,0 – 9,0
	1	6,87	6,73	6,85	6,24	6,25	
	2	6,9	6,97	6,96	6,04	5,91	
	3	7,02	6,98	7,06	5,84	5,78	
	4	6,9	6,78	7,03	6,05	5,85	
	5	6,79	7,03	7,2	6,04	5,88	
	6	6,94	6,96	7,06	6,03	5,78	
	7	6,87	7,02	7,01	5,52	5,18	
	8	7,12	7,15	7,06	5,83	5,91	
T (°C)	Blanco		20,87	20,7	21	21,05	Análisis y reporte
	1	21,07	16,83	17,15	17,61	17,2	
	2	20,5	18,26	18,24	18,27	18,41	
	3	20,14	18,87	18,49	18,34	18,59	
	4	20,83	20	19,5	19,26	20,4	
	5	22,23	17,91	18,29	18,41	18,87	
	6	18,93	17,75	17,9	18,08	18,19	
	7	20,97	20,05	19,79	19,85	21,97	
	8	18,83	17,4	16,95	18,83	19,07	
SST (mg/L)	Blanco		153	149	87	94	100
	1	115	130	122	100	90	
	2	94	110	106	60	58	
	3	98	130	114	42	47	
	4	93	133	125	59	58	
	5	110	121	123	78	64	
	6	105	136	132	70	53	
	7	108	147	138	43	32	
	8	106	152	150	64	74	
Conductividad (ms/cm)	Blanco		0,305	0,298	0,175	0,187	Análisis y
	1	0,255	0,26	0,245	0,2	0,179	

	2	0,188	0,22	0,211	0,12	0,117	reporte
	3	0,195	0,26	0,228	0,084	0,095	
	4	0,185	0,264	0,249	0,119	0,117	
	5	0,22	0,243	0,247	0,157	0,128	
	6	0,21	0,273	0,265	0,14	0,107	
	7	0,215	0,294	0,275	0,086	0,063	
	8	0,213	0,305	0,3	0,127	0,149	

#### *Anexo 4.* Calculo balance de masas

##### **Carbamazepina**

$$\text{masa Cbz en afluente} = 169 \frac{\mu\text{g}}{\text{L}} * \frac{22 \text{ L}}{\text{d}} * \frac{140 \text{ d}}{1000} = 520 \text{ mg Cbz}$$

$$\text{masa Cbz en efluente} = 158 \frac{\mu\text{g}}{\text{L}} * \frac{22 \text{ L}}{\text{d}} * \frac{140 \text{ d}}{1000} = 486 \text{ mg Cbz}$$

$$\text{absorción Cbz en Cyperus Haspan} = 0,51 \frac{\mu\text{g}}{\text{g}} * 3000 \text{ g} * \frac{1 \text{ mg}}{1000 \mu\text{g}} = 1,5 \text{ mg Cbz}$$

$$\begin{aligned} \text{absorción Cbz en Heliconea Zingiberales} &= 0,29 \frac{\mu\text{g}}{\text{g}} * 1400 \text{ g} * \frac{1 \text{ mg}}{1000 \mu\text{g}} \\ &= 0,4 \text{ mg Cbz} \end{aligned}$$

$$\text{adsorción Cbz en el sustrato} = 0,23 \frac{\mu\text{g}}{\text{g}} * 144000 \text{ g} * \frac{1 \text{ mg}}{1000 \mu\text{g}} = 32 \text{ mg Cbz}$$

Acorde con la ecuación del balance de masas se determinó:

$$520 \text{ mg Cbz afluente} = 486 \text{ mg efluente} + 1,9 \text{ mg en plantas} + 32 \text{ mg en sustrato}$$

$$520 \text{ mg Cbz} = 520 \text{ mg Cbz} \rightarrow \text{no se determinó remoción de Cbz}$$

##### **Sildenafil**

$$\text{masa afluente de Sil} = 170 \frac{\mu\text{g}}{\text{L}} * \frac{22 \text{ L}}{\text{d}} * \frac{140 \text{ d}}{1000} = 524 \text{ mg}$$

$$\text{masa efluente de Sil} = 13 \frac{\mu\text{g}}{\text{L}} * \frac{22 \text{ L}}{\text{d}} * \frac{140 \text{ d}}{1000} = 40 \text{ mg}$$

$$\text{absorción de Sil en Cyperus Haspan} = 0,14 \frac{\mu\text{g}}{\text{g}} * 3000 \text{ g} * \frac{1\text{mg}}{1000\mu\text{g}} = 0,4 \text{ mg}$$

$$\begin{aligned} \text{absorción de Sil en Heliconia Zingiberales} &= 0,05 \frac{\mu\text{g}}{\text{g}} * 1400\text{g} * \frac{1\text{mg}}{1000\mu\text{g}} \\ &= 0,07 \text{ mg} \end{aligned}$$

$$\text{adsorción de Sil en el sustrato} = 1,95 \frac{\mu\text{g}}{\text{g}} * 144000\text{g} * \frac{1\text{mg}}{1000\mu\text{g}} = 281 \text{ mg}$$

$$524 \text{ mg Sil afluyente} = 40\text{mg efluente} + 0,47\text{mg en plantas} + 281\text{mg en sustrato}$$

$$524 \text{ mg Sil} = 202 \text{ mg Sil} \rightarrow 322 \text{ mg de Sil se eliminan por otros mecanismos}$$

### **Metilparabeno**

$$\text{masa afluyente de Mp} = 177 \frac{\mu\text{g}}{\text{L}} * \frac{22 \text{ L}}{\text{d}} * \frac{140 \text{ d}}{1000} = 545 \text{ mg}$$

$$\text{masa efluente de Mp} = 2,5 \frac{\mu\text{g}}{\text{L}} * \frac{22 \text{ L}}{\text{d}} * \frac{140 \text{ d}}{1000} = 8 \text{ mg}$$

$$\text{absorción de Mp en Cyperus Haspan} = 0,03 \frac{\mu\text{g}}{\text{g}} * 3000 \text{ g} * \frac{1\text{mg}}{1000\mu\text{g}} = 0,09 \text{ mg}$$

$$\text{absorción de Mp en Heliconia Zingiberales} = 0,03 \frac{\mu\text{g}}{\text{g}} * 1400\text{g} * \frac{1\text{mg}}{1000\mu\text{g}} = 0,04 \text{ mg}$$

$$\text{adsorción de Mp en el sustrato} = 0,18 \frac{\mu\text{g}}{\text{g}} * 144000\text{g} * \frac{1\text{mg}}{1000\mu\text{g}} = 26 \text{ mg}$$

$$545 \text{ mg Mp afluyente} = 8\text{mg efluente} + 0,13\text{mg en plantas} + 26 \text{ mg en sustrato}$$

$$545 \text{ mg Sil} = 34 \text{ mg Sil} \rightarrow 511 \text{ mg de Mp se eliminan por otros mecanismos}$$