

2016

REMOCIÓN DE PRODUCTOS FARMACÉUTICOS Y DE CUIDADO PERSONAL (PFCPS), MEDIANTE HUMEDALES CONSTRUIDOS A GRAN ESCALA



JUAN PABLO ARRUBLA VÉLEZ
Tesis Doctoral en Ciencias
Ambientales, Universidad
Tecnológica de Pereira, Colombia.
21/11/2016

**REMOCIÓN DE PRODUCTOS FARMACÉUTICOS Y DE CUIDADO PERSONAL
(PFCPs), MEDIANTE HUMEDALES CONSTRUIDOS A GRAN ESCALA**

JUAN PABLO ARRUBLA VÉLEZ, Químico, M.Sc.

**UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA
FACULTAD DE CIENCIAS AMBIENTALES
DOCTORADO INTERINSTITUCIONAL EN CIENCIAS AMBIENTALES
PEREIRA, COLOMBIA
2016**



Universidad
Tecnológica
de Pereira



Facultad
de Ciencias
Ambientales



Grupo de
Investigación
en Agua y
Saneamiento

REMOCIÓN DE PRODUCTOS FARMACÉUTICOS Y DE CUIDADO PERSONAL (PFCP), MEDIANTE HUMEDALES CONSTRUIDOS A GRAN ESCALA

JUAN PABLO ARRUBLA VÉLEZ, Químico, M.Sc.

Tesis de investigación presentada como requisito parcial para optar al título

Doctor en Ciencias Ambientales

Director de tesis: DIEGO PAREDES CUERVO Dr. Ing.

**UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA
FACULTAD DE CIENCIAS AMBIENTALES
DOCTORADO INTERINSTITUCIONAL EN CIENCIAS AMBIENTALES
PEREIRA, COLOMBIA
2016**

Nota de aceptación

Firma del presidente del jurado

Dr. Diego Paredes Cuervo

Firma del jurado 1

Dr. Juan Mauricio Castaño Rojas

Firma del jurado 2

Dr. Carlos Alberto Arias

Firma del jurado 3

Dr. Milton Rosero Moreano

Al Autor de la Vida

Contribuciones

Removal of Pharmaceutical Products by Constructed Wetlands Under Tropical Conditions: Eje Cafetero Colombia” modalidad póster, *II Conferencia Panamericana de Sistemas de Humedales para el Manejo, Tratamiento y Mejoramiento de la calidad Agua*. Morelia México, junio de 2014.

Toxicity and Elimination of Pharmaceuticals and Personal Care Products: a laboratory scale experiment. Presentado a: *Journal of Ecological Engineering*, el 01 de septiembre de 2015.

Toxicity And Treatment Of Pharmaceutical and Personal Care Products Using Exotic Plants - A Laboratory Scale Experiment. Diego Paredes Cuervo, Alexander Arredondo, Janneth Cubillos, Carlos Ramírez, Juan Pablo Arrubla, Carlos A. Arias. *6th International Symposium on Wetland Pollutant Dynamics and Control Annual Conference of the Constructed Wetland Association*, September, 2015. York, UK. *Book of abstracts*. 318p.

Pharmaceutical and personal care products in domestic wastewater and their removal in anaerobic treatment systems: septic tank–up flow anaerobic filter. Juan P. Arrubla, Janneth A. Cubillos, Carlos A. Ramírez, Jhon A. Arredondo, Carlos A. Arias, Diego Paredes. *Ingeniería e Investigación*.VOL. 36 No. 1, April - 2016 (70-78).

Eliminación de productos farmacéuticos mediante humedales construidos: caso de estudio eje cafetero.Colombiano, Arredondo, J.A., Cubillos, J.A., Arrubla J.P., Morales, T., Paredes, D. “*III Conferencia Panamericana de Sistemas de Humedales para el Tratamiento y Mejoramiento de la Calidad del Agua*”.15-19 de mayo, 2016, Santa Fe, Argentina. Aceptado.

Agradecimientos

Al Dr. Ing. Diego Paredes, por su excelencia como investigador, su buena gerencia, por su constante colaboración ante las dudas, sus palabras de ánimo en los momentos difíciles. Por su gran aporte en mi formación y entrada por nuevas rutas en el mundo académico.

A la Universidad Tecnológica de Pereira, por permitir mi formación Doctoral a través de la Facultad en Ciencias Ambientales, al grupo de investigación Agua y Saneamiento (GIAS), por su apoyo y soporte para lograr la finalización del proyecto de investigación.

Al Departamento Administrativo de Ciencia, Tecnología e Innovación de Colombia (Colciencias), por la Financiación del proyecto de Investigación.

A Los Doctores Carlos Alberto Arias (Universidad Aarhus, Dinamarca), Víctor Matamoros y Joseph María Bayona (IDAEA, CSIC, Barcelona), por los conocimientos transmitidos a nuestra comunidad académica.

A la Dra. Mary Rosa Rodrigues de Marchi, por permitirme realizar la pasantía de investigación en su grupo de investigación GRESCO (UNESP, Brasil).

A la Dra Elena E. Stashenko, por la capacitación y los experimentos analíticos realizados en su laboratorio Crom-Mass (UIS, Colombia).

A todos los Maestros del Doctorado en Ciencias Ambientales, por su dedicación y amor por el conocimiento y la ciencia.

A la comunidad de La Florida, Pereira, por su amabilidad y colaboración en el proyecto.

A mi esposa Johanna, a mi hijo Gabriel, a mis padres Aleyda y Hernando, a mis hermanos Julian y Lina, a mis sobrinas Sara, Mariana y Laura, mi hermosa familia.

A mis amigos de antaño (Hache García, Jaime Camelo, Hamilton Maya, Alejandro García, Carlos Andrés Cuartas, Nestor Giraldo, Sonya Amaya) por su amor y compañía.

Resumen

Desde la década de 1990, ha crecido la preocupación por el riesgo que representan los llamados "contaminantes emergentes" (CE), que se originan a partir de una variedad de productos farmacéuticos y de cuidado personal (PFCP), medicamentos veterinarios, nanomateriales, pinturas y recubrimientos. Algunos estudios demuestran que los CE en contacto con especies acuáticas pueden causar toxicidad y mortalidad, pérdida de peso, atrofia, el deterioro del sistema inmune, hepatotoxicidad, alteraciones reproductivas, defectos de nacimiento, cambios de comportamiento y carcinogenicidad.

Esta investigación presenta en primer lugar un caso de estudio en la región cafetera colombiana, un monitoreo preliminar del uso y consumo de PFCP y su presencia en las aguas residuales de una planta de tratamiento en zona rural de la ciudad de Pereira, corregimiento La Florida, ubicado en la cuenca media del río Otún, donde los vertimientos domésticos son tratados en un sistema tanque séptico-filtro anaerobio y cuyo efluente se vierte en el río Otún, antes de la bocatoma que abastece la ciudad.

Se logró desarrollar un método de extracción en fase sólida y determinación por cromatografía de gases y espectrometría de masas (SPE-GC/MS). Se comprobó la presencia de PFCP en el río Otún en el tramo que va desde la descarga de la planta de tratamiento de agua residual (PTAR) La Florida y la bocatoma del sistema de abasto de la ciudad de Pereira en concentraciones a nivel de traza de algunos de los compuestos evaluados, ácido acetilsalicílico $\leq 3.9 \mu\text{g/L}$; Ibuprofeno $\leq 1.1 \mu\text{g/L}$, naproxeno $\leq 1.4 \mu\text{g/L}$, diclofenaco $\leq 1.8 \mu\text{g/L}$, ketoprofeno $\leq 1.7 \mu\text{g/L}$; la concentración máxima de cafeína fue de $2.2 \mu\text{g/L}$. Los fijadores de fragancias Cis MDJL, galaxolida y tonalida registraron concentraciones medias de $6.1 \mu\text{g/L}$; $3.5 \mu\text{g/L}$ y $2.2 \mu\text{g/L}$ respectivamente.

Todos los PFCP analizados y sus principios activos, representan riesgo para el sistema de suministro de agua de la ciudad de Pereira, que se ubica aguas abajo de la PTAR

estudiada; se establecieron las estrategias para reducir o mitigar la presencia de estos compuestos en el agua y en el ambiente, que se pueden clasificar en las siguientes:

Modificación de la normativa colombiana (política pública) para que se restrinja el acceso a medicinas que hoy son de libre venta y comercialización, podría ser de alto impacto para la problemática de presencia de contaminantes. El segundo grupo de estrategias está asociado a la disposición de drogas vencidas o excedentes de drogas no usadas. Al respecto, la normatividad colombiana establece planes de gestión de devolución de productos pos consumo de fármacos o medicamentos vencidos, sin embargo, no existe una cultura de retorno de medicamentos, y su incineración final resulta insuficiente por la generación de tóxicos como dioxinas y otros contaminantes, que permanecen en el ambiente.

El tercer grupo de estrategias está asociado al uso de barreras o tecnologías que remuevan los contaminantes que estén presentes en el agua residual o cuerpos de agua provenientes del uso de medicamentos o productos de cuidado personal por excreción o por limpieza, ducha o lavado. Este trabajo se enfocó en las barreras de tratamiento de sistemas de alcantarillado o remoción de aguas residuales.

Mediante la planta de tratamiento de aguas residuales existente se logró eliminar menos del 50% del dihidrojasmonato, diclofenaco y galaxolida del agua residual; las concentraciones de aspirina, naproxeno y tonalida sólo fueron reducidas en un 15 % y la cafeína, ibuprofeno y ketoprofeno no fueron removidos. Estos resultados proporcionaron información base para decidir sobre la necesidad de tratamientos complementarios para los efluentes de estos sistemas de tratamiento.

Se realizó la evaluación del comportamiento de nueve sistemas de humedales construidos (CWS) acoplados en la PTAR de La Florida, mediante las jornadas de muestreo realizadas durante un periodo de 4 meses iniciando en enero del 2015. El objetivo general de la investigación buscó establecer la incidencia de los factores de tipo

de flujo y tipo de plantación, en la capacidad de remoción de los diferentes contaminantes farmacéuticos.

Las configuraciones o arreglos de CWS de 45.36 m² denominados H1 a H6, corresponde a combinaciones de diferentes factores, tipo de flujo (vertical- horizontal); y tipo de plantación (*C. haspan*, papiro, *H. psittacorum*, heliconia; y no plantado). Todos los sistemas tuvieron como soporte grava.

Humedal 1: Flujo Vertical-Heliconia	(VF SSF _{CWS} - <i>H. psittacorum</i>)
Humedal 2: Flujo Horizontal-Heliconia	(HF SSF _{CWS} - <i>H. psittacorum</i>)
*Humedal 3: Flujo Vertical-No plantado	(VF SSF _{CWS} - NP)
*Humedal 4: Flujo Horizontal-No plantado	(HF SSF _{CWS} - NP)
Humedal 5: Flujo Vertical-Papiro	(VF SSF _{CWS} - <i>C. haspan</i>)
Humedal 6: Flujo Horizontal-Papiro.	(HF SSF _{CWS} - <i>C. haspan</i>)
Humedal 7: Humedal Híbrido	(FWS-HF SSF - <i>Gynerium sagittatum</i>) - (FWS-HF SSF- <i>Gynerium sagittatum</i>).

*Sistemas con replicado, (total nueve sistemas).

El humedal clasificado como H7 con un área (94.32 m²), tiene configuración híbrido de flujo superficial libre - flujo horizontal, (FWS-HFSSF)-(FWS-HFSSF) plantado con caña brava *Gynerium sagittatum* (ver **figura 1**). Se monitorearon variables de campo tanto de entrada como de salida de cada sistema. En promedio se obtuvo el caudal de entrada de (0.28 L/s ± 0.06 L/s), temperaturas (21.38 °C ± 0.76 °C), conductividad (413.22 µs/cm ± 72.74 µs/cm), pH (6.93 ± 0.34).

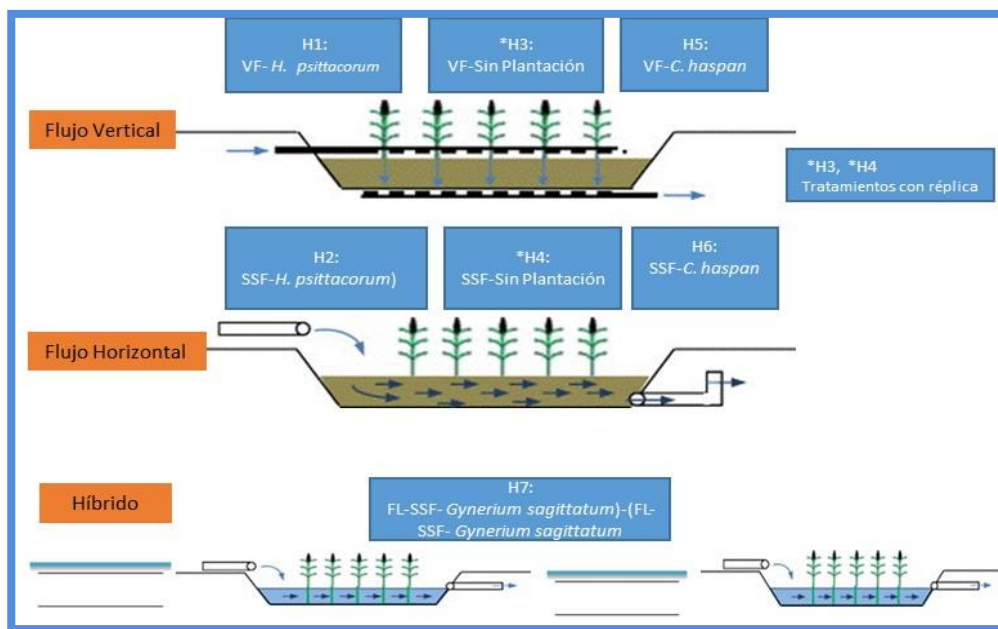


Figura 1. Configuración del experimento a gran escala. Fuente: Adaptado de (Verlicchi, Al Aukidy, & Zambello, 2012)

La remoción (%), de los diferentes contaminantes en los siete arreglos H1-H7 puede apreciarse en el diagrama de cajas (**figura 2**). Los humedales experimentados H1 a H7, presentaron en general promedios de remociones relativamente altas superiores al 60 % e incluso llegando a valores promedio por encima del 90 %. Exceptuando la cafeína, en los humedales verticales plantados H1 y H5, donde se obtuvieron las remociones más bajas del 16 % y 35 % respectivamente. Esto plantea que los CWS no plantados serían la mejor elección como tratamiento terciario en la PTAR de La Florida, dadas las ventajas únicas de costo, operación y mantenimiento en comparación con los procesos convencionales de tratamiento de aguas residuales.

El CWS híbrido H7 se destacó por presentar los niveles más altos y menos dispersos de remoción para todos los contaminantes evaluados, esto debido a la multiplicidad de etapas que favorecieron los procesos aeróbicos y anaeróbicos, sin embargo, se observó una eficiencia de remoción baja del porcentaje de nitrógeno amoniacal cuyo promedio está debajo del 40 %. El uso de técnicas de análisis de varianza muestra de manera

específica y significativa ($p < 0.05$), que contaminantes como la cafeína y el ketoprofeno tienen mayor remoción en los humedales no plantados, que en los plantados con papiro.

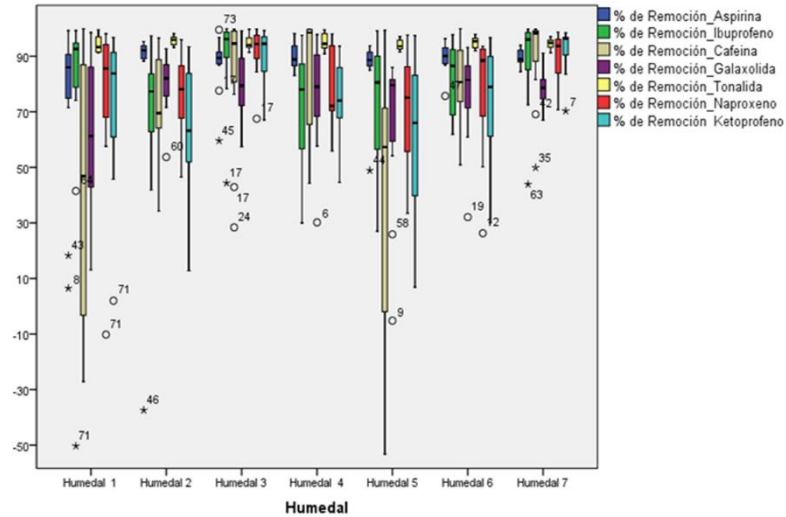


Figura 2. Diagrama de cajas. Fuente: autor

Los arreglos de humedales muestran en su gran mayoría remociones significativas de los contaminantes en estudio, con valores promedio entre 70 % - 90 %, lo que sugiere que los CWS constituyen una solución viable a futuro al depurar CE tipo farmacéuticos y de cuidado personal en aguas residuales domésticas, especialmente como barrera del sistema de abasto de la ciudad de Pereira.

Abstract

Since the 1990's, there has been growing concern about the risk posed by the so-called "emerging contaminants" (EC), which originate from a variety of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs), veterinary drugs, nanomaterials, paint, and coatings. Some studies show that the EC in contact with aquatic species can cause toxicity and mortality, weight loss, atrophy, impaired immune system, hepatotoxicity, reproductive disorders, birth defects, behavioral changes, and carcinogenicity.

This research presents the first study case in the Colombian coffee region, district of Florida, located in the middle basin of the Otún river, a preliminary monitoring of the use and consumption of PPCPs and their presence in wastewater treatment plant in rural area of the city of Pereira, where domestic effluents are treated in a septic tank anaerobic-filter and whose effluent are poured into the Otún river before the water intake of the city aqueduct system.

In this research was developed a method for solid phase extraction and the determination by gas chromatography coupled with mass spectrometry (SPE-GC / MS). The presence of PPCPs in the Otún river was found in the section from the discharge of the WWTP Florida and before the intake of the supply system of the city of Pereira in concentration levels of trace for some of the compounds evaluated, acetylsalicylic acid $\leq 3.9 \mu\text{g/L}$; Ibuprofen $\leq 1.1 \mu\text{g/L}$, the concentration of naproxen $\leq 1.4 \mu\text{g/L}$, diclofenac $\leq 1,8 \mu\text{g/L}$, ketoprofen $\leq 1.7 \mu\text{g/L}$; the maximum caffeine concentration was $2.2 \mu\text{g/L}$. Fragrances fixers Cis - MDJL, galaxolide and tonalide had average concentrations of 6.1; 3.5 and $2.2 \mu\text{g/L}$ respectively.

All PPCPs analyzed and their active ingredients, representing a risk to the water supply system of the city of Pereira, which is located downstream of the WWTP studied. The

strategies to reduce or mitigate the presence of these compounds in water and in the environment can be classified into the following:

Modification of Colombian law (public policy) that consisted of restricts the access to medicines that today are trading freely on markets. Could be of a very high impact on the problem of the emerging contaminants. The second group of strategies is associated with the collection of expired medicines or surplus unused drugs. In this regard, Colombian regulations establish management plans for the return of post-consumer products for drugs or overdue drugs, but there is no culture of drug return, and its final incineration is insufficient due to the generation of dioxins and other contaminants, which remain in the environment.

The third group of strategies is associated with the use of barriers or technologies that remove pollutants that are present in the wastewater or water bodies, from the use of drugs and personal care products for excretion or cleaning, shower or washing. This work focused on these barriers to treatment of sewage or sewage for removal of PPCPs.

The existing wastewater treatment plant of could eliminate residues in average less than 50% of dihydrojasmonate, diclofenac and galaxolide; but concentrations of aspirin, naproxen and tonalide were only reduced by 15%, and caffeine ibuprofen and ketoprofen were not removed. These results provide basic information to decide on the need for complementary treatments for effluents from these treatment systems.

Then was studied nine configurations of CWS systems coupled in the WWTP Florida, it was made by the sampling conducted over a period of four months beginning in January 2015. The overall objective of the investigation sought to establish the incidence factors flow type and type of planting, the removal capacity of different pharmaceutical contaminants.

The configurations or arrangements of 45.36 m² CWS called CWS1 to CWS6, corresponding to combinations of different factors, type of flow (horizontal-vertically); and type of planting (*C. haspan*, papyrus, *H. psittacorum*, heliconia, and not planted). All systems had as gravel support.

- Wetland 1: Vertical Flow-Heliconia (VF SSFCWS - *H. psittacorum*)
- Wetland 2: Horizontal Flow-Heliconia (HF SSFCWS- *H. psittacorum*)
- * Wetland 3: Vertical Flow -No planted (VF SSFCWS- NP)
- * Wetland 4: Horizontal Flow-No planted (HF SSFCWS - NP)
- Wetland 5: Vertical Flow -papyrus (VF SSFCWS –*C. haspan*)
- Wetland 6: Horizontal Flow -papyrus. (HF SSFCWS - *C. haspan*)
- Wetland 7: Hybrid Wetland (FWS-HF SSF - *Gynerium Sagittatum*)-
(FWS-HF *Gynerium Sagittatum* SSF).

* Systems replicated (a total of nine systems).

The CWS H7 with superficial area (94.32 m²), has a hybrid configuration free surface flow - horizontal flow (FWS-HFSSF) - (FWS-HFSSF) planted with reed *Gynerium Sagittatum* (see **Figure 1**). The field variables both input and output of each system was monitored. On average inflow of (0.28 ± 0,06L / s), temperature (21.38 ± 0.76 ° C), conductivity (413.22 ± 72,74µs / cm), pH was obtained (6.93 ± 0.34).

Removal (%) of different pollutants in the CW1-CW7 seven arrangements of CWS can be seen in the boxplots (Figure 2). The wetlands CW1 to CW7 generally showed relatively high averages of removals over 60% and even reaching average values above 90%. Except for caffeine in planted wetlands vertical CW1 and CW5, where lower removals of 16% were obtained and 35% respectively. This suggests that CWS not planted would be the best choice as tertiary treatment at the WWTP of La Florida, given the unique advantages of cost, operation, and maintenance compared with conventional treatment of sewage water.

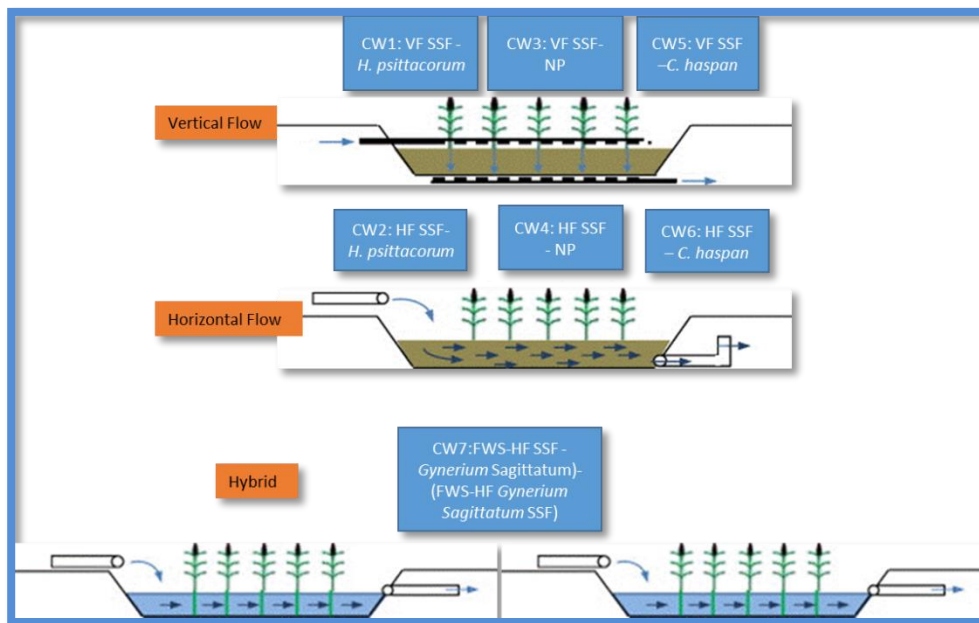


Figure 1. The setting of the large-scale experiment.

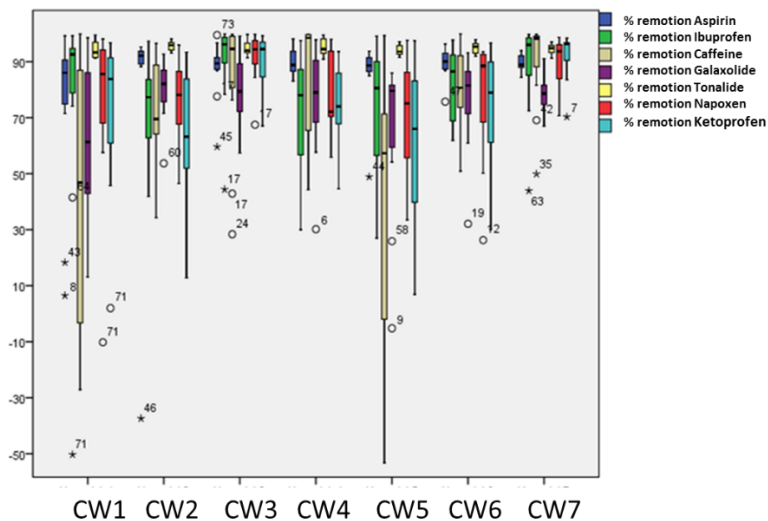


Figure 2. Box plot Source: author.

The hybrid CWS 7 showed the highest and less dispersed removal levels for all pollutants evaluated, this due to the multiplicity of stages favoring aerobic and anaerobic processes, however show low removal efficiency (% of N-ammonia) whose average is below 40%.

Using variance analysis techniques show that contaminants such as caffeine and ketoprofen had significant differences ($P < 0.05$) showing greater removal in not planted wetlands, against planted with papyrus.

The arrangements of wetlands mostly show significant removals of contaminants studied, with average values between 70-90%, suggesting that the CWS is a viable solution for the future when debugging EC type pharmaceuticals and personal care products in domestic wastewater, especially as the barrier system supply system of the city of Pereira.

Tabla de Contenido

CAPITULO 1	1
1.3. Marco Teórico	8
1.3.1. Los Contaminantes Emergentes (CE).....	8
1.3.2. Clasificación de los contaminantes emergentes	9
1.3.3. Fuentes y vías de los CE.....	14
1.3.4. Contaminantes emergentes desde los sistemas agropecuarios	15
1.3.5. Contaminantes emergentes desde las actividades urbanas	16
1.3.6. Técnicas analíticas para la cualificación y cuantificación de contaminantes emergentes	19
1.3.7. Riesgos ambientales de los contaminantes emergentes	26
1.3.8. Riesgos en seres humanos	30
1.3.9. Estrategias generales para la reducción de la entrada de productos farmacéuticos en el ambiente.....	32
1.3.9.4. Humedales de flujo vertical VF CWS	40
1.3.10. Marco geográfico de estudio	47
1.3.11. Principales Lineamientos sobre ordenamiento ambiental en la Cuenca del río Otún	48
1.3.12. Problemáticas y estudios realizados en la Cuenca del río Otún.	49
1.3.13. Sistema de tratamiento existente antes de la adecuación.....	51
1.3.14. Diseño de humedales verticales	53
1.3.15. Diseño de humedales de flujo subsuperficial.....	54
1.3.16. Diseño de humedales mixtos	55
1.3.18. Diseño de unidades experimentales en la PTAR La Florida	56
1.3.19. Adecuación de humedales construidos	57
1.3.20. Ejecución de adecuaciones	58
1.3.21. Unidades experimentales Híbridos	59
1.3.22. Unidades experimentales Verticales y Horizontales	60

CAPITULO 2	64
2.1. Introducción.....	64
2.2.1. Hábitos de consumo de medicamentos y productos de cuidado personal.....	68
2.2.2. Colección de las muestras	68
2.2.3. Productos químicos y reactivos	69
2.2.4. Extracción en fase sólida (SPE).....	69
2.2.5. Análisis por Cromatografía de Gases y Espectrometría de Masas	69
2.2.6. Análisis estadístico	70
2.3. Resultados y discusión.....	70
2.3.1. Caracterización socio-económico de la población	71
2.3.2. Hábitos de consumo de medicamentos y productos de uso personal	

73

CAPITULO 3	84
3.2.1. Descripción de las unidades experimentales	87
3.2.2. Colección de las muestras	89
3.2.3. Parámetros de calidad del agua.....	89
3.2.4. Productos químicos y reactivos	90
3.2.5. Extracción en fase sólida (SPE).....	90
3.2.6. Análisis por Cromatografía de Gases y Espectrometría de Masas	90
3.2.7. Análisis estadístico	91
3.3.1. Comportamiento parámetros medidos <i>In Situ</i>	92
3.3.1.1. Tiempo de retención hidráulico	92
3.3.1.2. Caudal	93
3.3.1.3. Temperatura.....	93
3.3.1.4. pH.....	93
3.3.1.5. Conductividad eléctrica	94
3.3.2. Remoción carga orgánica superficial.....	94

3.3.5. Análisis descriptivo usando clasificación de variables respuesta.....	103
3.3.6. Aplicación de Técnicas ANOVAS.....	105
3.3.7. Tablas Validación de Supuestos ANOVA	106
3.3.8. Análisis de Regresiones	113
CAPÍTULO 4.....	123
PFCPs Perspectiva de abordaje integral, conclusiones y recomendaciones generales:	123
4.1. Concepto de ambiente y de las ciencias ambientales en el abordaje de la problemática PFCPs:	123
4.2. Abordaje de los PFCPs de manera integrada:	127
4.3. Gestión del riesgo de los PFCPs	130
4.4. Desafíos y tendencias en la comprensión de los PFCPs:	136
4.5. Conclusiones y recomendaciones generales	138
BIBLIOGRAFÍA	143

Listado de figuras

Figura 1. Configuración del experimento a gran escala. Fuente: Adaptado de (Verlicchi, Al Aukidy, & Zambello, 2012)	VII
Figura 2. Diagrama de cajas. Fuente: autor	VIII
Figura 3. Publicaciones por año (1999-2014). Fuente: Adaptado de (Boxall, 2012)	3
Figura 4. Principales fuentes y vías de contaminantes emergentes. Adaptado (Petrovic et al., 2009)	15
Figura 5. Algunas rutas principales de entrada de los productos farmacéuticos veterinarios en el ambiente. Fuente (Boxall et al., 2012).	16
Figura 6. Algunas de las principales rutas de entrada de PFCs humanos en el medio acuático. Fuente: autor.....	18
Figura 7. Esquema del procedimiento analítico general para el análisis de PFCs en muestras acuosas; Ruta A: la muestra extraída es directamente sometida a análisis GC-MS; Ruta B: la muestra extraída se somete a reacción de derivatización antes del análisis GC-MS; RutaC: la muestra extraída se envía directamente al análisis de LC-MS.Fuente: (Pietrogrande & Basaglia, 2007)....	19
Figura 8. Esquema de extracción en fase sólida. Fuente el autor.....	21
Figura 9. Esquema de un GC MS.....	23
Figura 10. Fotografía de un equipo GC MS utilizado en el análisis (Laboratorio CromMass, UIS). Fuente: autor.	24
Figura 11. Clasificación de los humedales artificiales para el tratamiento de aguas residuales: fuente (Vymazal, 2009; Vymazal & Kröpfelová, 2008).....	37
Figura 12. Humedales de flujo horizontal subsuperficial (CWS-SSF). Fuente: adaptada de (Verlicchi & Zambello, 2014)	40
Figura 13. Humedal vertical de flujo subsuperficial (V-SSF). Fuente: (adaptada de (Paola Verlicchi & Zambello, 2014).	41
Figura 14. Humedal vertical de flujo superficial (SF). Fuente adaptado de (Verlicchi & Zambello, 2014)	42
Figura 15. Mapa ubicación Corregimiento La Florida.	47
Figura 16. Distribución general - PTAR La Florida.	51
Figura 17. Estado inicial unidades de humedales – PTAR La Florida. Fuente: GIAS.....	52
Figura 18. Esquema de unidades experimentales propuestas.....	56
Figura 19. Estado de humedales antes de adecuación colmatados con especies invasoras fuente: GIAS	58
Figura 20. Excavación y traslado de material removido. Unidad experimental N° 10. Fuente: GIAS	59
Figura 21. Adecuación de diques permeables. Unidad experimental N° 9.....	61
Figura 22. Tuberías y medio filtrante instalados. Unidad experimental N° 10. ..	61

Figura 23. Excavacion de material. Unidades experimentales N°8 y N°7. Fuente: GIAS.....	61
Figura 24. Limpieza de material filtrante (grava).Unidad Experimental. Fuente: GIAS.....	62
Figura 25. Construcción de dique e instalación de geovinil.unidad experimental N°4 y N°3. Fuente: GIAS.....	62
Figura 26. Sistemas construidos y adecuados para inciar la etapa de aclimatación de las plantas y el proceso de operación y monitoreo. Humedales hibrido plantado y humedales horizontales. Fuente: GIAS.....	63
Figura 27. Distribución sistema de alimentación de Humedal vertical plantado con papiro y heliconeafuente: GIAS.....	63
Figura 28. Características socioeconómicas, población La Florida.....	72
Figura 29. Medicamentos consumidos comúnmente en el hogar. Fuente: autor.....	75
Figura 30. Eficiencia de la eliminación de PFCP (nivel de error = 5 %). Fuente: GIAS.....	80
Figura 31. Configuración del experimento. Adaptado de (Verlicchi & Zambello, 2014).....	89
Figura 32. Gráficos de cajas del porcentaje de variables de remoción de las variables <i>in situ</i> . Fuente: auto.....	96
Figura 33. Gráficos de cajas y sesgo el análisis de los 7 humedales. Fuente: autor.....	99
Figura 34. Gráfico de Caja y Sesgo, para el porcentaje de remoción en variables PFCPs-Factores Tipo de Flujo y Tipo de Plantación. Fuente: autor.....	101
Figura 35. Dendrograma de combinación de conglomerados de distancia re-escalados. Fuente: autor.....	104
Figura 36. Gráficas de barras de error para el porcentaje de remoción de SST. Fuente : autor.....	112
Figura 37. Gráficos de las barras de error solamente para el porcentaje de remoción de PFCPs.....	113
Figura 38. Gráficos de dispersión para validación de supuestos, aplicación de Ecuaciones de Regresión sobre variables PFCPs. Fuente: autor.....	116
Figura 39. Concentración PFCP ($\mu\text{g/L}$) tramo de monitoreo rio Otún. Fuente: GIAS.....	120

Listado de tablas

Tabla 1. Principales clases de contaminantes emergentes (CE) (Raghav, Eden, Mitchell, & Witte, 2013)	11
Tabla 2. Nombres, estructuras químicas y códigos de identificación CAS, límites de detección LOD alcanzados en la técnica GC-MS, de los compuestos de interés de la presente investigación. Fuente: (Autor).....	13
Tabla 3. Combinaciones posibles para diferentes matrices, métodos de extracción y detección. Fuente:(Pietrogrande & Basaglia, 2007).	25
Tabla 4. Parámetros de diseño de los humedales construidos reportados como un sistema de tratamiento secundario de aguas residuales, alternativa para la eliminación de productos farmacéuticos. Fuente: (Li, Zhu, Ng, & Tan, 2014). ...	44
Tabla 5. Información de frecuencia consumo, compra y tamaño de productos farmacéuticos y de cuidado personal. Fuente: autor.....	76
Tabla 6. Afluentes y efluentes de PFCPs evaluados.	79
Tabla 7. Cargas orgánicas y eliminación de la eficiencia. Fuente: GIAS	82
Tabla 8. Porcentaje de remoción variables fisicoquímicas. Con p-valor prueba de normalidad. No se rechaza normalidad si p-valor >0,05	96
Tabla 9. Porcentaje de remoción de productos analizados. Fuente: autor	97
Tabla 10. Porcentaje de remoción de variables PFCPs. Fuente: autor	100
Tabla 11. Hipotesis que fueron planteadas para la validación de los tres supuestos. Fuente: autor.....	106
Tabla 12. Validación de supuestos, usando el porcentaje de remoción en mediciones fisicoquímicas como variables respuestas. Fuente : autor.....	107
Tabla 13. Validación de supuestos, usando el porcentaje de remoción en mediciones fisicoquímicas como variables respuestas. Fuente : autor	108
Tabla 14. Validación de supuestos usando el porcentaje de remoción en mediciones fisicoquímicas como variables respuestas. Fuente : autor.....	109
Tabla 15. Pruebas ANOVA válidas para comparación del porcentaje de remoción, entre los niveles dentro de cada factor. Fuente: autor.	110
Tabla 16. Resumen resultados ANOVA, por comparación de niveles en cada factor, porcentaje de remoción en variables fisicoquímicas como respuesta (comparaciones válidas de acuerdo a supuestos). no se rechaza la hipótesis de igualdad de medias (Ho), si p-valor > 0.05. Se acepta hipótesis de diferencia entre medias (Ha), Si p-valor < 0.05.....	110
Tabla 17. Resumen resultados ANOVA, por comparación de niveles en cada factor, variables respuesta de porcentaje de remoción PFCPs (comparaciones válidas de acuerdo a supuestos). No se rechaza la hipótesis de igualdad de medias (Ho), si p-valor>0.05. se acepta hipótesis de diferencia entre medias (Ha), si p-valor<0.05.....	112

Tabla 18. Matriz de correlación de Pearson, variables fisicoquímica (concentraciones de entrada mg/L), se acepta correlación significativa para niveles de p-valor < 0.01. Fuente: autor	114
Tabla 19. Valores de prueba entre 1.5 y 2.5 (se acepta la independencia de los residuos). Fuente: autor	115
Tabla 20. Resultados de ecuación de regresión y su significancia. Fuente: autor.....	117
Tabla 21. Análisis de correlación. Fuente: (Hijosa et al., 2010)	118

Listado de anexos

Anexos 1.	Cuadro de diseño - Humedales de Flujo Vertical (HFV).....	171
Anexos 2.	Cuadro de diseño de Humedales de Flujo Vertical (HFV)	172
Anexos 3.	Cuadro de diseño Subsuperficia (HFSS) Humedales de Flujo.....	173
Anexos 4.	Cuadro de diseño unidad mixta – HFSS	176
Anexos 5.	Cuadro de diseño unidad mixta – HFS.....	177
Anexos 6.	Características del afluente – humedales construidos	178
Anexos 7.	Proceso de montaje de los humedales	179
Anexos 8.	Plano de cabezote de descarga del humedal sin escala; medidas indicadas	181
Anexos 9.	Planta y corte de humedales	182
Anexos 10.	Localizacion general año 2015.....	183

CAPITULO 1

1.1. Introducción

El agua dulce es un requerimiento esencial para la vida en el planeta Tierra, el hombre depende de ella a nivel doméstico, industrial, agrícola y de recreación así como para la integridad de su ecosistema (WWAP, 2015). Aunque la mayoría del planeta está cubierto por agua, la mayoría no está disponible para los ecosistemas terrestres y de agua dulce, menos del 3 % es lo suficientemente fresca para beber o para regar los cultivos, y de ese total, más de dos tercios son poco accesibles y están ubicados en los glaciares y capas de hielo. Los lagos de agua dulce y ríos tienen menos del 0.01 % de toda el agua en la Tierra (Schramm et al., 1996).

Los recursos de agua dulce están bajo presión por factores demográficos, económicos y de cambio climático, una gran proporción de la población mundial vive en condiciones de escases, casi el 80 % de la población presenta altos niveles de amenaza sobre el suministro seguro (Vörösmarty et al., 2010). Cada día, se vierten en el las aguas del mundo (lagos, ríos y deltas) millones de toneladas de aguas residuales tratadas inadecuadamente, de origen doméstico, industrial y agrícola equivalentes al peso de toda la población humana, (alrededor de siete mil millones de personas). Todos los años, más personas mueren a causa de las consecuencias de la inseguridad en el consumo del agua que de todas las formas de violencia, incluida la guerra (UNEP, 2010).

Como respuesta a los desafíos sobre la seguridad del agua y el medio ambiente, se destaca un esfuerzo global por parte de las Naciones Unidas (ONU), propiciando escenarios para abordar la problemática, tales como la Conferencia de las Naciones Unidas sobre el Medio Humano (1972), la Comisión Mundial sobre el Medio Ambiente y el Desarrollo (1987), la Conferencia de las Naciones Unidas sobre el Medio Ambiente y el Desarrollo (1992), el Período Extraordinario de Sesiones de la Asamblea General

sobre el Medio Ambiente (1997), la Cumbre Mundial sobre el Desarrollo Sostenible (2002), la Conferencia de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo Sostenible (2012), y cumbre de París sobre el cambio climático (Martinez, 2015).

Donde se han propuesto gran número de estrategias y planes de acción para resolver problemas ambientales, como la falta de agua potable y saneamiento a una parte significativa de la población mundial, la cantidad insuficiente de los recursos hídricos disponibles para lograr la seguridad alimentaria en diversos países, el creciente riesgo debido a los desastres naturales, la contaminación y la degradación de los ecosistemas (Martinez, 2015). Cada vez se comprende mejor la centralidad de este fundamental recurso y se reconoce la necesidad e importancia de una buena gestión de las aguas residuales como parte esencial del manejo sostenible para la seguridad del agua (WWAP, 2015), en un mundo donde el estrés hídrico seguirá en aumento (OECD, 2012), provocando el deterioro del agua dulce (EEA, 2015).

La presión derivada de las actividades humanas y naturales puede cambiar las propiedades físicas, químicas y biológicas del agua y tiene consecuencias específicas para las personas y la salud del ecosistema. Desde la década de 1990, ha crecido la preocupación por el riesgo que representan los llamados Contaminantes Emergentes (CE), que se originan a partir de una variedad de productos utilizados por los seres humanos como los farmacéuticos humanos, medicamentos veterinarios, los nanomateriales, productos de cuidado personal, pinturas y recubrimientos (Boxall et al., 2012)

La preocupación por los CE y sus impactos ambientales se refleja por un rápido aumento en el número de publicaciones científicas y la aparición de numerosos artículos en todo el mundo (**Figura 3**). Se ha demostrado que entre los años 1930 y 2000, la producción mundial de productos químicos antropogénicos aumentó de 1 millón a 400 millones de toneladas por año (WWF, 2015). Según las estadísticas oficiales de la Unión Europea entre 2002 y 2011, más del 50 % de la producción total de productos químicos está

presente en el medio ambiente y más del 70 % de estos tiene un impacto ambiental significativo (Eurostat, 2014).



Figura 3. Publicaciones por año (1999-2014). Fuente: Adaptado de (Boxall, 2012)

En algunos países existe regulación para la emisión de algunos CE, la agencia de protección ambiental de los Estados Unidos (US-EPA) ha realizado esfuerzos para comprender mejor la aparición y efectos de los CE en el medio ambiente, como los problemas potenciales derivados de su ubicuidad (US-EPA, 2014; Daughton, 2004). En Europa se impartieron las primeras directrices en la década de 2000 (EC, 2000). Desde junio de 2007, la Unión Europea (UE) pone en vigor el reglamento relativo al registro, evaluación, autorización y restricción de sustancias y preparados químicos (REACH) para garantizar un alto nivel de protección de la salud humana y el medio ambiente, así como la mejora de la innovación en el desarrollo de productos químicos más seguros y se espera que la legislación empiece a controlar un mayor número de CE en efluentes municipales.

En países como Estados Unidos (Wilson & Schwarzman, 2016), China (Lau, Leung, Wong, Wang, & Yan, 2012) y Corea se han tomado acciones sobre la regulación y gestión para la emisión de CE, también se han incluido programas de seguimiento como una respuesta a la creciente demanda de productos químicos persistentes y su incidencia a nivel ambiental y humano (Murray, Thomas, & Bodour, 2010). En países en vías de desarrollo como Colombia no existe legislación en el tema, 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, 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 cantidades de residuos farmacéuticos que pueden ingresar a los cuerpos de agua (Ministerio de Salud, 2014).

Las vías y fuentes generales de entrada de los CE en el ambiente son diversas y dependen de su origen y usos. Los PFCEP ingresa principalmente por la excreción de los compuestos metabolizados total o parcialmente, otros CE entran por lavado desde los cultivos o el suelo donde se aplica el producto, también pueden ingresar por eliminación de sobrantes en los sistemas sanitarios o rellenos, entre otras formas, terminando finalmente en el agua (Ruhoy & Daughton, 2008). Muchos de estos CE, requieren de mayor investigación sobre la caracterización, la aparición y el destino, incluidos los subproductos, metabolitos y productos de transformación, en todos los tipos de agua (Mompelat, Le Bot, & Thomas, 2009).

Se han detectado CE tales como productos farmacéuticos, disruptores endocrinos, compuestos perfluorados, retardadores de fuego o biocidas en las aguas residuales, compartimentos del medio ambiente e incluso en el agua potable. Se necesitan medidas adecuadas y procesos de eliminación para evitar su descarga en el medio ambiente acuático y prevenir los impactos sobre los ecosistemas y la salud humana, para proteger los ríos, las aguas subterráneas y las fuentes para producción de aguas potables mediante la comprensión de los procesos (por ejemplo, transformación, sorción,

mineralización) y la evaluación toxicológica de los CE que llegan al agua (Ternes, Joss, & Oehlmann, 2015).

Se ha puesto en evidencia que las PTAR, están recibiendo gran cantidad de trazas de CE, pero las plantas no han sido diseñadas para remover estas sustancias (Dordio, Carvalho, Teixeira, Dias, & Pinto, 2010) por lo que los CE que pueden ser llevados por medio de sistemas de abasto hasta la población. La baja eficiencia de los procesos de tratamiento convencionales utilizados en plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR) inciden en la alta persistencia de PFCPs en las aguas superficiales en todo el mundo (Fent, Weston, & Caminada, 2006; Zhang, Geißen, & Gal, 2008).

Existen algunas técnicas especializadas de tratamiento de PFCPs en aguas residuales, como la eliminación por carbono activo (Adams et al., 2002), la oxidación por cloración u ozonización y la eliminación por medio de membrana de filtración (Boyd, Reemtsma, Grimm, & Mitra, 2003), que puede aumentar tasas de remoción hasta más del 95 %. Sin embargo, los PFCPs más persistentes no pueden ser eliminados totalmente y las tecnologías siguen siendo costosas y no sostenibles.

Los sistemas de CWS han sido una opción para el tratamiento de los contaminantes del agua superficial, siendo una importante y rentable herramienta de tecnología verde (Dordio et al., 2010), representan una buena alternativa para el tratamiento de agua residual en pequeñas comunidades debido a que requieren de bajos costes de operación y mantenimiento (Hijosa, Matamoros, Sidrach-Cardona, et al., 2010).

En los CWS el proceso de remediación utiliza plantas para eliminar, degradar, o reducir la biodisponibilidad de los contaminantes en agua, suelo o sedimentos, es un mecanismo de eliminación efectiva para diversas clases de contaminantes en aguas residuales, industriales y las agrícolas (Vymazal, 2009) en la remoción de metales pesados (Paredes, Vélez, Kuschik, & Mueller, 2007; Park et al., 2009) también en la eliminación de PFCPs (Ávila et al., 2014; Ávila, Bayona, Martín, Salas, & García, 2015; Matamoros

& Bayona, 2005; Matamoros, Gutiérrez, Ferrer, García, & Bayona, 2015). En la degradación de medicinas veterinarias (de Carvalho, 2012), pesticidas (Moore, Rodgers, Smith, & Cooper, 2001), tensoactivos (Belmont & Metcalfe, 2003), explosivos y los hidrocarburos aromáticos policíclicos (Cottin & Merlin, 2008).

Los estudios a gran escala para eliminar PFCs son escasos (Conkle, White, & Metcalfe, 2008; Hijosa, Matamoros, Sidrach-Cardona, et al., 2010; Matamoros, García, & Bayona, 2008) y existe poca información acerca de las condiciones, ya sean las características de diseño o las estrategias de operación que promueven la eliminación de estos compuestos basados en esta ecotecnología.

La presente investigación generó una contribución al conocimiento en las comunidades locales de La Florida, Pereira, Colombia, por parte del doctorado interinstitucional en Ciencias Ambientales de las Universidades Tecnológica de Pereira, Valle y Cauca. El proyecto fue financiado Departamento Administrativo de Ciencia, Tecnología e Innovación de Colombia (Colciencias), desarrollado por parte del Grupo de Investigación Agua y Saneamiento (GIAS), contó con el apoyo técnico científico la Empresa de Acueducto y Alcantarillado de la Ciudad de Pereira (Aguas y Aguas S.A.) y el acompañamiento internacional de la Universidad de Aarhus, Dinamarca.

En el presente documento se describen las características sociodemográficas y de consumo PFCs en el corregimiento La Florida, cuyos efluentes se vierten en el río Otún, fuente de abasto de la Ciudad de Pereira, Colombia. También se presenta el primer monitoreo de contaminantes emergentes en la PTAR del corregimiento. Los compuestos monitoreados incluyeron productos farmacéuticos (ibuprofeno, naproxeno, diclofenaco, aspirina, y ketoprofeno), estimulantes (cafeína), y los productos de cuidado personal (galaxolide, tonalida, y dihidrojasmonato de metilo).

Finalmente se presentan los resultados de la evaluación del grado de depuración de los compuestos monitoreados en nueve sistemas de humedales a gran escala, construidos

como sistema de tratamiento terciario en diferentes configuraciones de flujo y tipo de plantas en la PTAR de La Florida, mediante las jornadas de muestreo realizadas durante un periodo de 4 meses, entre los meses de enero y abril del año 2015.

1.2. Objetivos

1.2.1. Objetivo general

Implementar y evaluar un sistema de tratamiento terciario basado en humedales construidos para aguas residuales de efluentes domésticos puntuales del corregimiento de La Florida municipio de Pereira, como un medio de barrera al acueducto de la ciudad de Pereira, en el control de contaminantes emergentes tipo productos farmacéuticos y de cuidado personal.

1.2.2. Objetivos específicos

Objetivo 1. Adaptar una metodología de extracción en fase sólida (SPE) y una metodología analítica de cromatografía de gases capilar acoplado a espectrometría de masas (GC-MS), para analizar contaminantes emergentes tipo farmacéuticos y de cuidado personal en matrices acuosas.

Objetivo 2. Identificar y cuantificar nueve contaminantes emergentes tipo productos farmacéuticos y de cuidado personal en los vertimientos puntuales de efluentes domésticos en el corregimiento de La Florida, y su persistencia sobre el río Otún que abastece de agua potable a la ciudad de Pereira, Colombia.

Objetivo 3. Evaluar nueve humedales construidos en diferentes configuraciones de flujo, tipo de plantas como tratamiento terciario para la depuración de contaminantes emergentes presentes en efluentes domésticos del corregimiento de La Florida, Pereira, Colombia.

1.3. Marco Teórico

1.3.1. Los Contaminantes Emergentes (CE).

Los CE son las sustancias cuya presencia se ha demostrado en los recursos hídricos y se han identificado como un riesgo potencial para la salud pública o ambiental, sin embargo, no existen datos suficientes para determinar su riesgo; pueden ser candidatos para futura regulación, dependiendo de la investigación sobre su ecotoxicidad, efectos potenciales para la salud y la percepción pública y en el monitoreo, los datos relativos a su presencia en los distintos compartimentos medioambientales (U.S Geological Survey, 2015).

Existen alrededor de 38,000 productos químicos y algunos metales pesados que se reportan como sustancias químicas sospechosas de tener una acción de alteración endocrina (Quan, Liu, Tian, Kikuchi, & Fan, 2005). La US EPA ha declarado en el año 2000 que cerca de 87,000 productos químicos deben ser probados para determinar si tienen efectos disruptores endocrinos (US-EPA, 2000).

Para el año 2015 se enlistan 1036 sustancias emergentes, dentro de las cuales se destacan los surfactantes, retardantes de llama, productos farmacéuticos y de cuidado personal, aditivos de la gasolina, biocidas, plaguicidas polares y sus productos de degradación y diversos compuestos disruptores endocrinos comprobados o sospechosos (NORMAN, 2012). Muchos componentes químicos y microbianos que históricamente no han sido considerados como contaminantes, están presentes en el medio ambiente a escala global, comúnmente derivados de aguas residuales municipales, agrícolas e industriales. Muchos CE son producidos actualmente a nivel industrial y se dispersan en el medio ambiente por sus usos domésticos, comerciales e industriales (U.S Geological Survey, 2015).

La revisión de la literatura muestra particular relevancia en la primera década del siglo XXI, se estudiaron cerca de 160 productos farmacéuticos (humanos y veterinarios) y más de 30 otros contaminantes emergentes, sobre la evolución de su detección analítica, la aparición en los organismos acuáticos, y otros compartimientos, las rutas en el medio ambiente, el destino final y la eliminación durante el tratamiento de agua residual y potable. Los productos estudiados se reparten en 24 clases terapéuticas, entre las cuales 4 son dominantes en términos de referencias. Alrededor del 40 % de los estudios se refieren a anti-inflamatorios no esteroideos (AINE), siendo las otras tres anticonvulsivos, antibióticos, y los reguladores de lípidos. Entre el 25 % y el 30 % hacen referencia a diversas clases (Mompelat et al., 2009).

Se han desarrollado reglamentos con respecto a la evaluación de los riesgos de la exposición ambiental. Por ejemplo, el centro para la evaluación e investigación de medicamentos (CDER) de 1998; comité de medicamentos de uso humano (CHMP) de 2006; comité de medicamentos de uso veterinario (CVMP) 2000, 2004; centro europeo de ecotoxicología y toxicología de las sustancias químicas (ECETOC), 2008. Se han hecho intentos para sintetizar la gran cantidad de información y conocimiento adquiridos, y la identificación de los vacíos en la investigación. Por ejemplo el proyecto KNAPPE de la Unión Europea (2008) para el conocimiento y la necesidad de evaluación de productos farmacéuticos en compartimientos ambientales (Boxall et al., 2012)

1.3.2. Clasificación de los contaminantes emergentes

En la actualidad son abundantes los productos químicos que se producen en el medio ambiente, gran parte de estos no son, o no pueden ser identificados en las muestras ambientales analizadas, debido a las limitaciones analíticas existentes. Desde hace décadas, toda una serie de nuevos fármacos son liberados en el medio ambiente, con mecanismos de acción nunca antes encontrados sobre los sistemas biológicos que se encuentran expuestos y sólo se está investigando un porcentaje muy pequeño de los contaminantes utilizados comercialmente (Daughton, 2004).

En el año 2015 existían 105,917,711 productos químicos comercialmente disponibles y solo 344,388 sustancias inventariadas están reguladas (CONPES, 2016). Mientras que el conjunto conocido de productos químicos orgánicos puede parecer grande, el universo potencial de ser sintetizado y aquellos que ya existen pero que aún no han sido identificados, es inimaginablemente grande. Para hacerse una idea de la cantidad de entidades químicas orgánicas distintas que podrían ser obtenidas hipotéticamente con una combinación de apenas 30 átomos de Carbono (C), Nitrógeno (N), Oxígeno (O) y Azufre (S), más de 1060 estructuras distintas son posibles. Claramente existe un alto potencial para la proliferación continua de nuevos PFCEs, lo que plantea sustanciales (y tal vez insuperables) desafíos para la regulación y monitoreo de contaminantes en el medio ambiente (Daughton, 2004).

Existen diferentes tipos de CE (antibióticos, antidepresivos, tranquilizantes, disruptores endocrinos, productos de cuidado personal, las drogas ilícitas, compuestos fluorados y nanomateriales) y se clasifican de acuerdo a diferentes criterios. Algunas de estas clasificaciones se dan según su origen, persistencia ambiental, toxicidad humana y ecotoxicidad. Es posible decir que hay tres tipos principales de contaminantes emergentes:

Orgánicos persistentes: este es uno de los principales conjuntos de CE en el medio ambiente. Son a menudo compuestos semivolátiles halogenados utilizados como pesticidas u otros compuestos industriales como retardantes de llama y de pesticidas como el dicloro difenil tricloroetano (DDT). Algunos de estos compuestos todavía se producen y en grandes volúmenes, por tanto, se clasifican como productos químicos de alto volumen de producción.

Farmacéuticos y de higiene personal: incluye a todos los productos farmacéuticos como antibióticos, antisépticos, antiinflamatorios y fármacos antiepilépticos. Productos de cuidado personal incluyen pantallas de protección solar UV y almizcles. Las hormonas sintéticas como 17 α etinilestradiol (EE2) también son parte de esta familia.

Inorgánicos: este grupo incluye metales pesados como plomo (Pb), mercurio (Hg) y arsénico (As). Cada grupo de estas tres clases posee algunos productos químicos que tienen un impacto en el sistema endocrino. Algunos de los compuestos farmacéuticos son biológicamente activos y pueden afectar a la salud ambiental y humana. Cada grupo tiene su impacto en la vida humana y silvestre, es posible decir que estos contaminantes pueden pertenecer a más de un grupo según los criterios de clasificación (Janna, 2011). En la **tabla 1** se muestran las principales clases de CE, que van desde los productos farmacéuticos y de cuidado personal, pasando por diversidad de aditivos en los diferentes productos comerciales con los que el ser humano está en contacto diariamente. La **tabla 2** muestra los nombres, estructuras químicas y los códigos CAS de los productos de interés.

Existe un inmenso desafío industrial y tecnológico para la evolución de la producción de productos químicos, así como en el diseño de las prácticas reguladoras (Bolong, Ismail, Salim, & Matsuura, 2009).

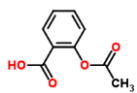
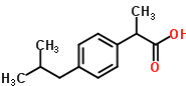
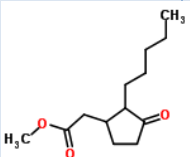
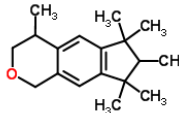
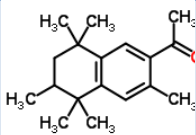
Tabla 1. Principales clases de contaminantes emergentes (CE) (Raghav, Eden, Mitchell, & Witte, 2013)


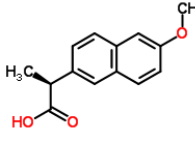
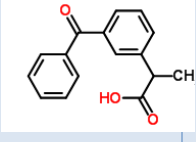
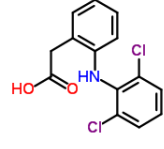
Clase de CE	Ejemplo	Definición
Antibióticos	Tetraciclina, Eritromicina	Medicamentos que combaten las infecciones bacterianas, para inhibir o detener el crecimiento bacteriano
Antimicrobianos	Triclosan	Biocidas que matan o inhiben el crecimiento de microorganismos incluyendo bacterias y hongos
Metabolitos de detergentes	Nonilfenol	Compuestos químicos formados cuando los detergentes son degradados parcialmente por las plantas depuradoras o el medio ambiente
Desinfectantes	Alcohololes, Aldehidos Y Agentes Oxidantes	Un agente químico utilizado en superficies para destruir, neutralizar, oinhibir el crecimiento de microorganismos causantes de enfermedades

Clase de CE	Ejemplo	Definición
Subproductos de la desinfección	Cloroformo, Trihalometanos Nitrosodimetilamina (Ndma)	Las sustancias químicas resultantes de la interacción de la materia orgánica en agua con agentes de desinfección tales como cloro.
Compuestos estrogénicos	Estrona, Estradiol, Nonilfenol, Bisfenol A	Productos químicos sintéticos que pueden provocar una respuesta estrogénica
Retardantes de fuego o llama	Difenil Éteres Polibromados (PBDE)	Cualquier material o revestimientos que inhibe o se resiste a la propagación del fuego
Fragancias	Galaxolide	Sustancias químicas que imparten un olor dulce o agradable
Repelentes de insectos	DEET (N, N-Dietil-Meta-Toluamida)	Sustancias químicas aplicadas a la piel u otras superficies para desalentar a los insectos de entrar en contacto con la superficie
Hidrocarburos poli-aromático (pahs)	Benzo (A) Pireno, Fluoranteno, Naftalina	Un gran grupo de sustancias químicas generalmente se encuentra en el medio ambiente como resultado de la combustión incompleta de materiales que contienen carbono como los combustibles fósiles, madera o basura
Productos de Cuidado Personal	Para-hidroxibenzoato	Sustancias químicas utilizadas en un diverso grupo de productos de cuidado personal incluidos artículos de tocador y cosméticos.
Pesticidas o insecticidas	Permetrina, Fenitroion, Bacillus Thuringiensis Israelensis (B.T.I)	Sustancias químicas o agentes microbiológicos usados para matar, incapacitar o de otra manera prevenir que las plagas provoquen daños
Farmacéuticos	Fluoxetina (Prozac), Carbamazepina, La Difenhidramina	Las sustancias químicas utilizadas en la prevención o tratamiento de las condiciones fisiológicas
Plastificantes	Ftalato de dioctilo (DOP)	Aditivos químicos que aumentan la plasticidad o fluidez de un material
Hormonas reproductivas	Dihidrotestosterona (DHT), La Progesterona, Estrona, Estradiol	Un grupo de sustancias químicas, por lo general los esteroides, cuyo propósito es estimular ciertas funciones reproductivas
Disolventes	Etanol, Kerosene	Sustancias químicas distintas del agua, capaces de disolver otra sustancia.

Clase de CE	Ejemplo	Definición
Esteroides	Colesterol, Coprostanol, Estrona, Progesterona	Un gran grupo de compuestos orgánicos solubles en grasa con una característica estructura molecular, que incluye muchas hormonas naturales y sintéticas
Surfactantes	Lauril Sulfato De Sodio	Sustancias químicas que afectan a la superficie de un líquido

Tabla 2. Nombres, estructuras químicas y códigos de identificación CAS, límites de detección LOD alcanzados en la técnica GC-MS, de los compuestos de interés de la presente investigación. Fuente: (Autor).

t_R	Sustancia	Código CAS	Fórmula Química	Estructura Química	LOD (ng/L)
12.89	Aspirina (ácido 2-acetoxibenzoico)	50-78-2	$C_9H_8O_4$ M= 180.16		25
24.40	Ibuprofeno (Ácido (+)-alfa-metil-4-(2-metilpropil)-bencenoacético)	15687-27-1	$C_{13}H_{18}O_2$, M= 206.13		0.1
27.52	Cis-metil dihidrojasmonato Acetato metil 2-(3-oxo-2-pentilciclopentilo)	24851-98-7	$C_{13}H_{22}O_3$ M= 226.31		0.1
32.45	Galaxolida 4,6,6,7,8,8-hexametil-1,3,4,7-tetrahidrociclopenta[] isocromeno	1222-05-5	$C_{18}H_{26}O$ M= 258.40		0.1
32.57	Tonalida (5,6,7,8-tetrahydro-3,5,5,6,8,8-hexametil-2-naftalen)-1-etanona)	21145-77-7	$C_{18}H_{26}O$ Average mass: M= 258.40		0.1

t_R	Sustancia	Código CAS	Fórmula Química	Estructura Química	LOD (ng/L)
32.58	Cafeína 3,7-Dihidro-1,3,7-trimetil-1H-purina-2,6-diona	58-08-2	$C_8H_{10}N_4O_2$ M= 194.19		1.0
36.07	Naproxeno Ácido (S)-2-(6-metoxi-2-naftil)propanoico	22204-53-1	$C_{14}H_{14}O_3$ M= 230.26		0.1
38.37	Ketoprofeno ácido 2-(3-benzoilfenil)propiónico	22071-15-4	$C_{16}H_{14}O_3$ M= 254.28		0.2
40.14	Diclofenaco ácido 2-{2-[(2,6-diclorofenil)amino]fenil}acético	15307-86-5	$C_{14}H_{11}Cl_2NO_2$ M= 296.15		0.1

1.3.3. Fuentes y vías de los CE.

Los CE pueden entrar en el entorno por una variedad de fuentes como PTAR, escorrentía agrícola, acuicultura, ganadería, residuos industriales y efluentes hospitalarios. Una de las principales fuentes de CE son las aguas residuales urbanas no tratadas (**Figura 4**). La mayoría de las PTAR convencionales no están diseñadas para el tratamiento de este tipo de sustancias y un alto porcentaje de compuestos emergentes y sus metabolitos pueden persistir y entrar en el medio acuático.

La aparición de contaminantes emergentes en el medio ambiente depende de distintas variables, el medio más elemental, es a través de la orina y las heces, pero se deben tener en cuenta que algunos compuestos utilizados para diagnóstico, como por ejemplo rayos X, se vierten directamente en su forma nativa (Ternes & Hirsch, 2000), se eliminan directamente desde el hogar por vencimiento o finalización de tratamiento y se derivan de aguas de proceso en los efluentes de plantas de producción farmacéutica.

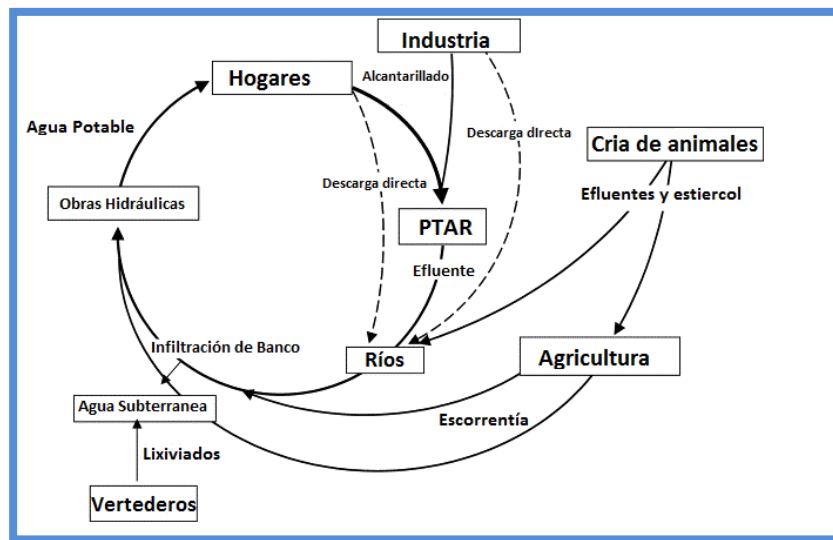


Figura 4. Principales fuentes y vías de contaminantes emergentes. Adaptado (Petrovic et al., 2009)

1.3.4. Contaminantes emergentes desde los sistemas agropecuarios

En la década de 1950, los rendimientos de los cultivos en los sistemas agrícolas dependían de los recursos internos, el reciclaje de materia orgánica, los mecanismos de control biológico y el patrón de lluvia. Este ciclo se rompió y se estimuló el actual sistema agrícola intensivo de capital y de tecnología, que ha sido extremadamente productivo y competitivo, pero que generó una serie de problemas económicos, sociales y ambientales (Altieri, 1995). La naturaleza de la estructura agrícola y las políticas prevalecientes han llevado a favorecer las grandes granjas, la especialización de la producción, el monocultivo y la mecanización (Altieri, 1995). Es común el uso de productos como antimicrobianos, antibióticos y disruptores endocrinos, por mencionar algunos de los fármacos más utilizados en la cría de animales con fines veterinarios, o como promotores del crecimiento, sobre todo en la ganadería a gran escala y el tratamiento de la ganadería intensiva (Boxall, Kolpin, Halling-Sørensen, & Tolls, 2003).

Los productos farmacéuticos utilizados en la medicina veterinaria se excretan en el suelo o directamente en las aguas superficiales, sin pasar por una PTAR, por lo que su control

y seguimiento es difícil. El suelo puede recibir contaminantes para luego liberarlos llegando a contaminar el agua (Adler, Steger-Hartmann, & Kalbfus, 2001) porque la mayoría de estos compuestos y su metabolitos son solubles (Halling-Sørensen, 2001).

En la agricultura, los farmacéuticos pueden entrar indirectamente al medio ambiente a través de la aplicación de estiércol y purines como fertilizantes y pueden pasar a los humanos a través de la cadena alimentaria. Algunos productos farmacéuticos utilizados en piscifactorías se liberan directamente en las aguas superficiales. En la **Figura 5** se representan algunas rutas principales de entrada de los productos farmacéuticos veterinarios en el ambiente.

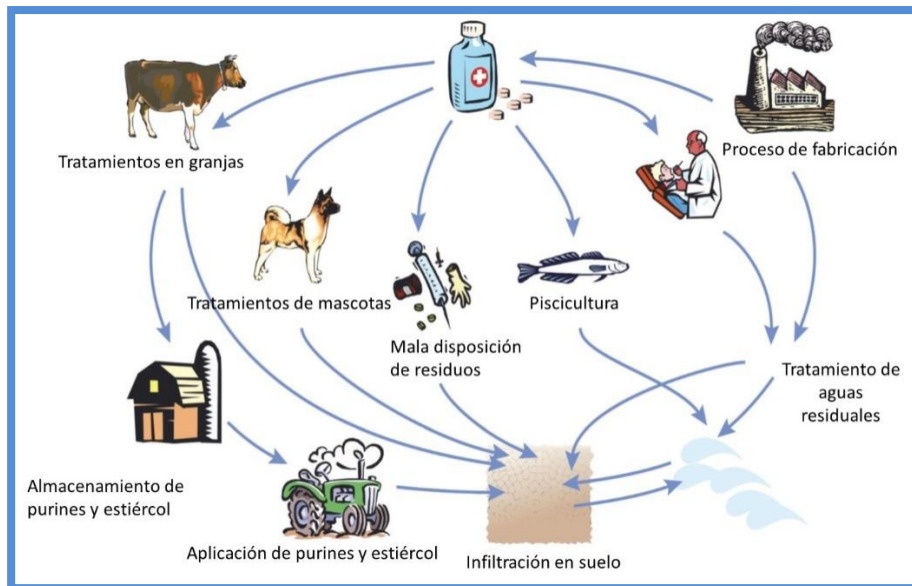


Figura 5. Algunas rutas principales de entrada de los productos farmacéuticos veterinarios en el ambiente. Fuente (Boxall et al., 2012).

1.3.5. Contaminantes emergentes desde las actividades urbanas

Los medicamentos son considerados como los principales contaminantes emergentes derivados de las actividades urbanas, los patrones de uso están guiados por diferentes conceptos y convicciones, que determinan la conducta de la sociedad y de las personas

en su contacto con los medicamentos. El consumo y la aplicación de productos farmacéuticos varía de un país a otro (Verbrugh, 2003).

La organización mundial de la salud (OMS) viene apoyando a los países en la formulación de políticas nacionales de medicamentos, que se basen en el concepto de medicamento esencial, donde el Estado favorece un acceso eficiente a la atención de la salud y los medicamentos de planes obligatorios de salud (OPS, 2006).

La oferta y demanda de productos farmacéuticos que a finales del siglo XX e inicios del XXI lo hacen un bien de consumo masivo, puede tratarse como una mercancía, sujeta a las leyes de mercado, técnicas de producción y publicidad, fijación de precios y otras aristas de cualquier bien de consumo en la sociedad moderna (Pérez Peña, 2003).

La fase de producción está bien controlada y las emisiones de sustancias al medio ambiente son mínimas (Kruopienė & Dvarionienė, 2007). Sin embargo, en algunos países asiáticos, las concentraciones en los efluentes de laboratorios fabricantes, se pueden encontrar en orden de mg/L (Larsson, de Pedro, & Paxeus, 2007). En los países desarrollados también se han reportado concentraciones de trazas de antibióticos en afluentes de PTAR, de plantas de fabricación (Thomas, Dye, Schlabach, & Langford, 2007).

Los productos farmacéuticos están presentes en aguas residuales de hospitales en concentraciones superiores a las de efluentes urbanos (Brown, Kulis, Thomson, Chapman, & Mawhinney, 2006). Se ha establecido que más de la mitad de los pacientes encuestados en un estudio realizado en los EE.UU. informó que los medicamentos no utilizados se tiran por el sanitario y sólo el 22.9 % informó que regresan medicamentos a una farmacia para su eliminación, se ha reportado la eliminación inadecuada de aproximadamente un tercio del volumen total de los productos farmacéuticos vendidos en Alemania.

La vía más frecuente de incorporación de PFCs humanos en el ambiente, es el consumo, seguido por la excreción, pasando por un sistema de recogida de aguas residuales, el tratamiento y la liberación en aguas superficiales de los efluentes. Los PFCs pueden entrar en los ambientes acuáticos, por una serie de rutas, como se presenta en la **figura 6**.

Una vez consumidos, el grado de metabolización en el cuerpo humano varía significativamente, por ejemplo, el antibiótico amoxicilina, se libera como componente principal entre el 80 % y 90 %, pero sólo el 3 % de la carbamazepina se excreta sin cambios. El fármaco ciprofloxacina se excreta entre 45 % a 65 % en la orina humana, mientras que otro 15 % -25 % se excreta en las heces.

Con frecuencia los compuestos se transportan en los sistemas de tratamiento de aguas residuales y alcantarillado (Baronti et al., 2000), es común encontrar metabolitos de degradación en muestras de agua del medio ambiente (Gros, Petrović, & Barceló, 2006). Los productos farmacéuticos también puede entrar al suelo y potencialmente, contaminar las aguas subterráneas, que se utilizan para el riego o para agua potable (Daughton, 2004).

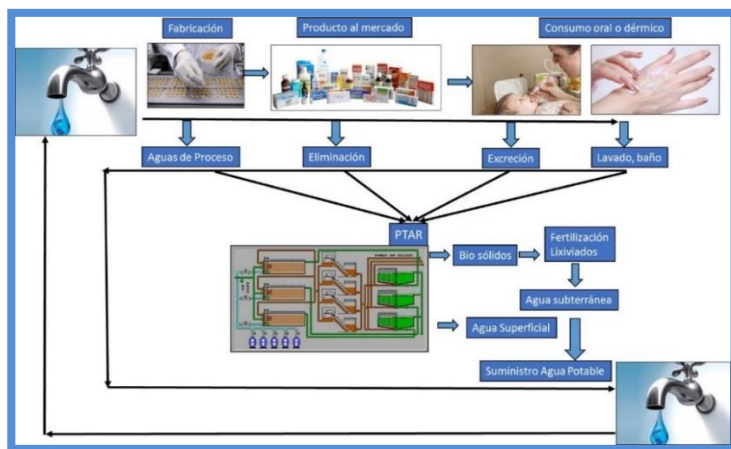


Figura 6. Algunas de las principales rutas de entrada de PFCs humanos en el medio acuático. Fuente: autor

1.3.6. Técnicas analíticas para la cualificación y cuantificación de contaminantes emergentes

Con la creciente atención a PFCEs como contaminantes emergentes en el medio ambiente, existe una alta demanda de procedimientos analíticos para extraer e identificar una amplia variedad de sustancias. Para el análisis de mezclas complejas como las matrices ambientales de agua, se requiere de un procedimiento con tratamiento previo de la matriz, para proporcionar una muestra enriquecida con todos los analitos de interés y tan libre como sea posible de otros componentes interferentes, posteriormente se realizan procedimientos de derivatización para conseguir moléculas con propiedades específicas y por último una separación cromatográfica de gases (GC) o de líquidos (LC), acoplada a un sistema de detección de espectrometría de masas (MS) (Peck, 2006). La **figura 7** muestra el procedimiento analítico general para el análisis de PFCEs en muestras acuosas.

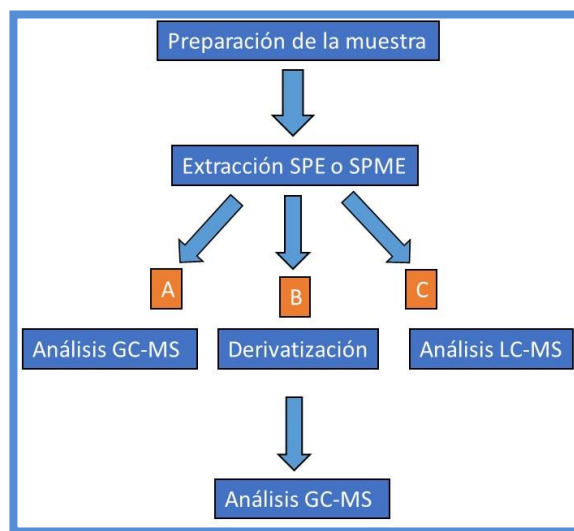


Figura 7. Esquema del procedimiento analítico general para el análisis de PFCEs en muestras acuosas; **Ruta A:** la muestra extraída es directamente sometida a análisis GC-MS; **Ruta B:** la muestra extraída se somete a reacción de derivatización antes del análisis GC-MS; **Ruta C:** la muestra extraída se envía directamente al análisis de LC-MS. Fuente: (Pietrogrande & Basaglia, 2007)

La preparación de la muestra es uno de los pasos más críticos de todo el proceso, existe una disponibilidad de varios métodos de preparación de muestras para la extracción y concentración de los contaminantes desde el agua, se destacan la extracción líquido-líquido (LLE) y nuevas técnicas como la extracción en fase sólida (SPE) utilizada en la presente investigación; la microextracción en fase sólida (SPME) y los dispositivos semipermeables de membrana (SPMDs) (Pichon, 2000).

Estas técnicas se están convirtiendo en alternativas cada vez más disponibles en el mercado a precios competitivos frente a las técnicas clásicas en el análisis de PFCs en matrices ambientales. Existe una tendencia hacia la automatización haciendo el análisis mucho más rápido (Pietrogrande & Basaglia, 2007).

La SPE es una técnica de limpieza de muestras, rápida y económica (Pichon, 2000). Una columna SPE consiste en un lecho de adsorbente de partículas gruesas mantenido entre dos discos porosos en un tubo desechable. La SPE permite la preconcentración de la muestra con un riesgo mínimo de pérdida o contaminación de la misma. El componente de interés resulta retenido en una fase sólida, mientras que los interferentes de la matriz se eluyen. Las etapas básicas de la SPE son: activación en la que se utiliza un solvente orgánico para activar sus centros de adsorción; el acondicionamiento de la fase estacionaria SPE con el mismo solvente de la matriz, permitiendo la interacción entre el analito y la fase estacionaria; luego se presenta la retención del analito, debida a las interacciones entre las moléculas de interés y la fase estacionaria.

La eliminación de interferencias se logra usando un solvente o una serie de solventes de fuerza creciente, los contaminantes pueden eliminarse del adsorbente de SPE hasta que solo los analitos de interés queden atrapados. El adsorbente de SPE se deja secar generalmente con nitrógeno. El secado es esencial si el eluyente de lavado no es miscible con el solvente de elución final. La elución y reconstitución de los analitos se efectúa mediante un solvente adecuado que supere la atracción entre el analito y la fase

estacionaria. En la **figura 8**, se puede apreciar un esquema que resume las etapas de extracción en fase sólida.



Figura 8. Esquema de extracción en fase sólida. Fuente el autor.

La cromatografía es básicamente una técnica de separación, su gran capacidad para resolver muestras complejas ha conducido a utilizarla cada vez más como técnica analítica. Esta utilización, ha conducido al desarrollo de un instrumentación, que utilizando siempre la separación por elución, puede operar en continuo, con mayor eficacia en la separación y con un mayor control de las condiciones cromatográficas para incrementar la reproducibilidad de los resultados (Efremov, Ariese, & Gooijer, 2008).

Entre las técnicas cromatográficas utilizadas con fines analíticos, la cromatografía de gases es probablemente la técnica de más amplia utilización, ninguna técnica analítica puede ofrecer su capacidad de separación o su sensibilidad al momento de analizar compuestos volátiles. Para realizar una separación mediante cromatografía de gases, se inyecta una pequeña cantidad de la muestra a separar (previamente preparada, por ejemplo por SPE) en una corriente de gas inerte a elevada temperatura; esta corriente

de gas, atraviesa una columna cromatográfica, (resaltada en rojo en la **figura 9**), donde se separan los componentes de la mezcla por medio de un mecanismo de partición (cromatografía gas-líquido), de adsorción (cromatografía gas-sólido) o, en muchos casos, por medio de una mezcla de ambos (Thorstensen, Lode, & Christiansen, 2000; Huang, Stanton, Lin, & Yokley, 2003).

En cromatografía de gases los analitos (siempre en estado gaseoso) se distribuyen entre una fase móvil gaseosa y una fase estacionaria que puede ser un sólido o una delgada película líquida que recubre al sólido; dependiendo de la fase estacionaria que se utilice sólido-líquido. La cromatografía en fase gaseosa se clasifica en: cromatografía gas-sólido (GSC) y cromatografía gas-líquido (GLC) (UCLA, 2016). De ambas la más selectiva y la que presta mayores usos es la GLC. En la **figura 9** se presenta el esquema básico de un cromatógrafo de gases

Por otra parte, una vez realizada la separación de la mezcla, la espectrometría de masas permite identificar estas sustancias puras, basada en el principio de bombardeo de moléculas, por un haz de electrones con una energía de 70 electrón-voltio, (fuente de ionización en la **figura 9**), que confiere inestabilidad energética a la molécula de interés, generando su rompimiento en fragmentos particulares, que son separados en una corriente y un campo magnético específico (analizador de masas **figura 9**), para ser detectados en señales inteligibles que identifican la molécula original; por otra parte esta tecnología puede comparar los patrones de fragmentación de más de 450,000 moléculas, con modernas bases de datos disponibles y estandarizadas internacionalmente, por lo tanto, la asociación de las dos técnicas, GC (Gas Chromatography) y MS (Mass Spectrometry) da lugar a una técnica combinada GC-MS que permite la separación e identificación de mezclas complejas. Esta técnica requiere unos pocos microgramos de muestra para el análisis y provee información para la identificación cualitativa de compuestos desconocidos como para su cuantificación (Huang et al., 2003).

Mediante las técnicas analíticas de separación y detección, se pudo tener un conocimiento más abundante de la contaminación emergente en compartimientos ambientales (Santos, Aparicio, & Alonso, 2007) obligando a la comunidad científica, a considerar este tipo de contaminación como un problema potencial (Kümmerer, 2004).

En la **figura 10** se muestra la fotografía del equipo GC-MS utilizado en el análisis, en el lado derecho se puede observar la respuesta del cromatógrafo para la separación de las moléculas investigadas y debajo el espectro de masas obtenido para la tonalidad.

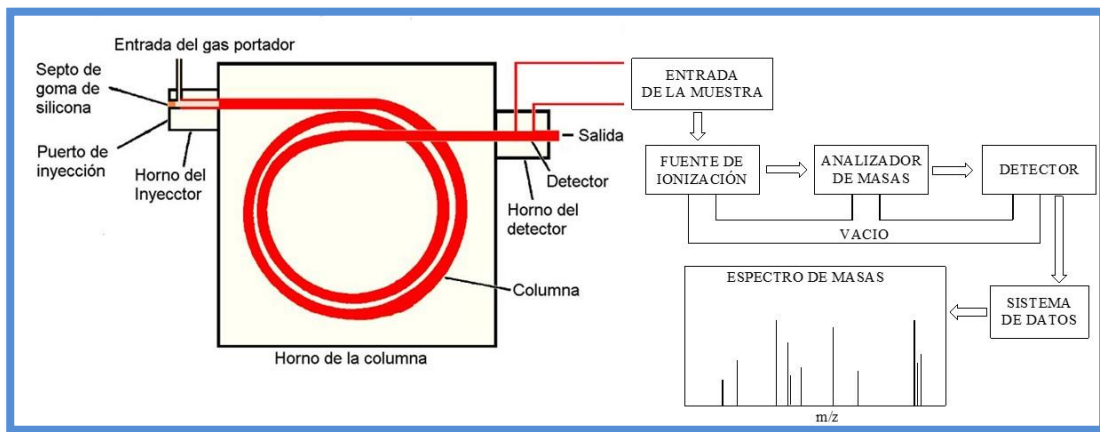


Figura 9. Esquema de un GC MS.

En la **tabla 3** se presenta un ejemplo de combinaciones posibles para diferentes matrices, métodos de extracción y detección de PFCs.

Los métodos modernos de medición de trazas, se basan en aplicación de la cromatografía de gases (CG) y cromatografía líquida de alta eficiencia (CLAE) acoplados a sistemas cada vez más modernos de espectrometría de masas, que permiten separar los analitos que se encuentran en mezclas muy complejas (Göbel, McArdeell, Suter, & Giger, 2004).

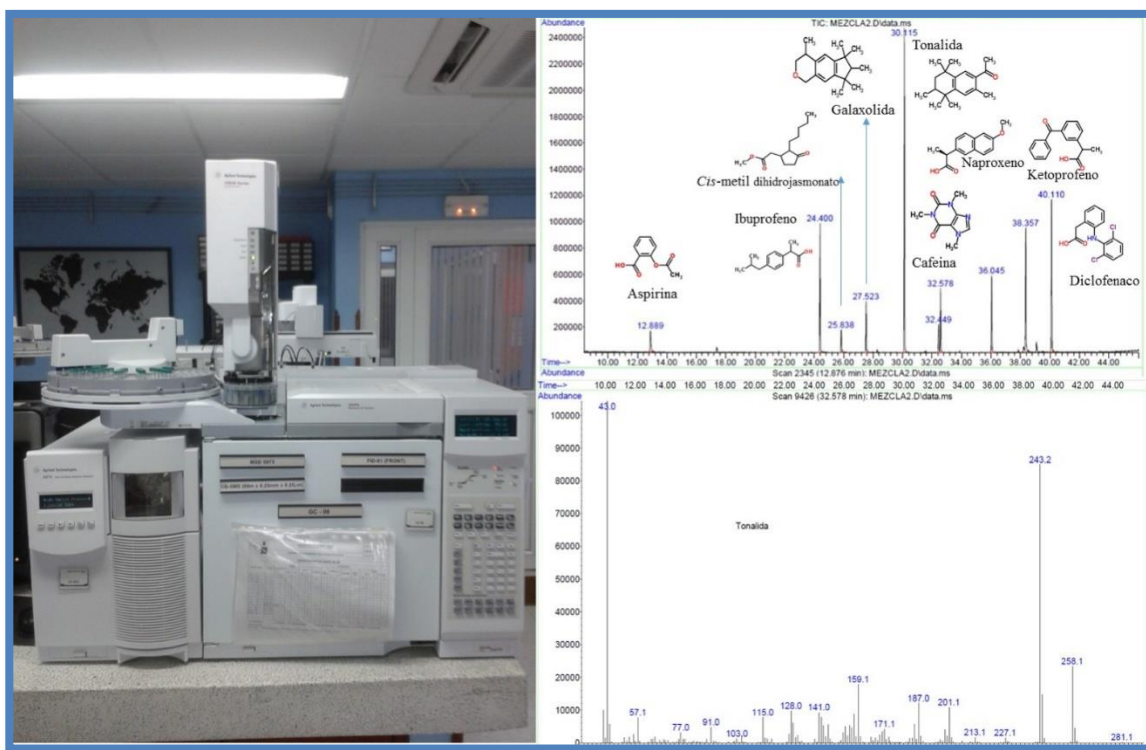


Figura 10. Fotografía de un equipo GC MS utilizado en el análisis (Laboratorio CromMass, UIS). Fuente: autor.

Como ejemplo de desarrollos particulares Azzouz & Ballesteros, (2012) reportaron un método analítico sensible, basado en la extracción asistida por microondas y extracción en fase sólida seguido por GC-MS, determinando 18 analitos entre analgésicos, antibacterianos, anti-epilépticos, β -bloqueantes, los reguladores de lípidos y antiinflamatorios no esteroideos, el método propuesto proporciona una respuesta lineal en el intervalo de concentración 2.5 ng/kg – 20,000 ng/kg con coeficientes de correlación superiores a 0.994 en todos los casos. Además, con límites de detección bajos (0.8 ng/kg - 5.1 ng/kg), buena precisión, desviación estándar relativa menor del 7 %, y recuperaciones que van desde 91 % a 101 %. Puede ser aplicado con éxito a los suelos agrícolas, sedimentos de río y estanque, y las aguas residuales.

Tabla 3. Combinaciones posibles para diferentes matrices, métodos de extracción y detección. Fuente:(Pietrogrande & Basaglia, 2007).

Matriz	Analitos	Extracción y preparación	Método analítico
Afluente y efluente de aguas subterráneas	Almizcles sintéticos	1. SPE C18; eluente: diclorometano 2. SPE C18; eluente: acetona/hexano 3. Purificación en sílica	GC- MS GC- MS
Agua superficial y agua residual	Triclosan y ácido farmacológico	1. SPE C18; eluente: Acetona 2. Derivatización de metilación TMS	GC- MS
Agua	Protectores solares	1. SPE C18 extracción de discos (PDMS-DVB)	GC- MS
Agua superficial	PCPs incluyendo DEET	SPE C18 eluente: Acetonitrilo	GC- MS
Agua superficial y agua residual	Almizcles policíclicos	SPE (Bio Bead) eluentes: metanol, diclorometano	GC- MS
Agua superficial	18 antisepticos incluido el triclosan	1. SPE: (Phenomenex Strata X), eluente: acetinitrilo	GC- MS

También se han desarrollado metodologías más modernas como la cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masas con modo de ionización en electrospray y doble detector de masas (tándem) (LC-ESI-MS/MS), para lograr niveles de detección de las partes por trillón (ppt, ng/L), se utiliza para la determinación multiresiduo de productos farmacéuticos en matrices de suelos y sedimentos. El método propuesto es lineal en un rango de concentración desde 0.3 ng/L hasta 333 ng/L, con coeficientes de correlación superiores a 0.993, y recuperaciones entre el 50 % y el 105 % (Vazquez-Roig, Segarra, Blasco, Andreu, & Picó, 2010).

1.3.7. Riesgos ambientales de los contaminantes emergentes

Las primeras preocupaciones con respecto a los posibles efectos adversos de productos farmacéuticos en las aguas residuales municipales se publicaron por (Stumm-Zollinger & Fair, 1965), también se publicaron artículos sobre la presencia en agua residual de hormonas humanas (Tabak, Bloomhuff, & Bunch, 1981), ácido clorhídrico (Garrison, Pope, & Allen, 1976), ácido salicílico (Hignite & Azarnoff, 1977), drogas anticancerígenas y esteroides sintéticos en agua de río (Aherne, English, & Marks, 1985). En la década de 1990 se hizo más factible detectar este tipo de sustancias debido al mayor desarrollo tecnológico y atención de los científicos sobre el impacto toxicológico en los organismos acuáticos (Desbrow, Routledge, Brighty, Sumpter, & Waldock, 1998; Jobling, Nolan, Tyler, Brighty, & Sumpter, 1998; Kolpin et al., 2002; Snyder, Villeneuve, Snyder, & Giesy, 2001). Alemania, Suiza, y Brasil informaron de la aparición de numerosos productos farmacéuticos en las aguas residuales municipales y en aguas superficiales que reciben efluentes de aguas residuales (Buser, Müller, & Theobald, 1998; Heberer et al., 1998; Hirsch, Ternes, Haberer, & Kratz, 1999; Stumpf, Ternes, Wilken, Rodrigues, & Baumann, 1999; Ternes, 1998). Algunos estudios en Norte América confirmaron la presencia de numerosos de estos CE (Metcalf, Miao, Koenig, & Struger, 2003)

Los CE, están concebidos para tener un modo de acción fisiológica y con frecuencia para resistir a la inactivación antes de ejercer su efecto terapéutico, sin embargo, estas mismas propiedades son responsables de efectos de bioacumulación y toxicidad en los ecosistemas acuáticos y terrestres (Fent et al., 2006), incluso sin la persistencia de altas tasas de contaminante (Glassmeyer et al., 2005). Por ejemplo, la exposición a muy bajos niveles 0.001 µg/L de algunas hormonas puede tener efectos negativos sobre los organismos acuáticos; se sabe que algunos de estos productos persisten en el medio ambiente que también pueden ser móviles y su biodegradación parece ser baja.

Uno de los casos más alarmantes por contaminación de productos farmacéuticos, fue la desaparición del 80 % de los buitres en la India, entre el año 2000 y 2007, por

envenenamiento indirecto con diclofenaco, medicamento que se vende en todo el mundo en más de tres docenas de diferentes marcas, y que se utiliza en la medicina humana y veterinaria. En la India, campesinos e industriales, comenzaron la dosificación a su ganado con la droga, en la década de 1990. Cuando el ganado moría, sus cadáveres eran enviados a vertederos especiales y comidos por bandadas de buitres, que morían por intoxicación renal causada por el diclofenaco (Shultz et al., 2004).

Los antimicrobianos usados en las granjas pueden interrumpir los procesos de tratamiento de aguas residuales y tienen un alto potencial de impacto en el ecosistema, debido a que están diseñados específicamente para ser tóxicos sobre bacterias. Es posible que las concentraciones bajas de antimicrobianos en las aguas naturales puedan ejercer una presión selectiva que conduce al desarrollo de resistencia a los antibióticos en las bacterias nativas.

Las hormonas sintéticas suministradas a los animales de granja, y en los humanos, tienen el potencial de afectar el sistema endocrino y afectar la vida silvestre a niveles bajos de concentración. La principal hormona sintética que se encuentra en muestras ambientales es 17α -etinilestradiol (EE2), que se utiliza en los anticonceptivos orales para los seres humanos. Una concentración de 0.1 ng/L en el agua superficial, es suficiente para inducir la producción de óvulos femeninos en la trucha arco iris macho.

En el Reino Unido, se han detectado concentraciones de EE2 de hasta 10 ng/L en plantas de tratamiento de aguas residuales y se sospecha como la causa del aumento de peces hermafroditas. La hormona sintética es susceptible a la bioacumulación, alcanzando concentraciones en la bilis de truchas expuestas a aguas contaminadas, de 10^4 a 10^6 veces las concentraciones en el agua circundante (Larsson et al., 1999)

En el caso de la metformina, antidiabético ampliamente prescrito, la exposición de los peces carpitas cabezonas (*Pimephales promelas*) a una concentración de partes por millón (ppm), desordena el desarrollo de las gónadas intersexuales en los machos, causa

la reducción de tamaño de los peces machos tratados, baja la fecundidad para parejas tratadas, actúa como un disruptor endocrino a concentraciones ambientales relevantes (Niemuth & Klaper, 2015).

Los reguladores de lípidos se encuentran entre los PFCs más presentes en ambientes acuáticos. El ácido clorofénico, regulador de lípidos, fue el primer compuesto de interés detectado en el agua potable Alemana en concentraciones entre 10 ng/L a 165 ng/L, la molécula es sospechosa de ser perjudicial para organismos acuáticos; la presencia de gemfibrozilo ha demostrado reducir la producción de hormonas sexuales masculinas en peces de colores (Stan, Heberer, & Linkerhäger, 1994).

La carbamazepina medicamento anticonvulsivo, se encuentra con frecuencia en las aguas superficiales y se ha detectado hasta en 1.1 mg/L (Ternes, 1998). Tiene una vida media entre 47 a 328 días, es tan persistente, que algunos investigadores han sugerido usarla como marcador, para indicar el grado de la contaminación por aguas residuales, se ha reportado que podría ser perjudicial para los organismos acuáticos, especialmente invertebrados (Clara et al., 2005).

Los inhibidores selectivos de la recaptación de serotonina como la fluoxetina son por lo general prescritos como antidepresivos, ellos pueden ejercer una amplia gama de efectos sobre las especies acuáticas, especialmente de invertebrados, induciendo reacciones tales como el desove de los mejillones. Los betabloqueadores como el propranolol, es persistente en efluentes de depuradoras de aguas residuales (Ternes, 1998), y es motivo de preocupación, debido a su teratogenicidad, mutagenicidad, carcinogenicidad y genotoxicidad. Los medios de contraste yodados, que a menudo se utilizan para realizar exámenes de rayos X en hospitales, son encontrados comúnmente en aguas superficiales y en las aguas subterráneas (Putschew, Miehe, Tellez, & Jekel, 2007).

Los almizcles sintéticos son fragancias baratas y fáciles de fabricar a gran escala, son añadidos a gran cantidad de productos como perfumes cosméticos, jabones o champúes y también en múltiples productos de limpieza doméstica, como los detergentes para lavar la ropa o para fregar los suelos, alimentos, ambientadores, pesticidas. La exposición a los mismos es universal en el mundo industrializado. La fabricación de los nitroalmizcles ha disminuido en Europa, a consecuencia de su toxicidad, si se exceptúa algunos de ellos como el almizcle de xileno (MX) y el almizcle de cetona (MK), que siguen empleándose, al igual que dos almizcles policíclicos: el galaxolide (HHCB) y el tonalida (AHTN) (Rincón & Duque, 2014).

Los nitroalmizcles policíclicos son solubles en agua, con potencial de bioacumulación en especies acuáticas (Geyer et al., 1994; Winkler & Czigler, 1998). Este potencial ha sido investigado, identificando altas concentraciones en lípidos de peces y moluscos de agua dulce y salada (Schramm et al., 1996). Las concentraciones de los almizcles sintéticos como almizcle de cetona y la galaxolida encontrados en la biota oscilan en el rango de 0.1 ppm a 3 ppm (Dietrich & Hitzfeld, 2004; Fromme et al., 2004). Los almizcles y nitroalmizcles encontrados, específicamente el almizcle de cetona tiende a bioconcentrarse hasta 6700 veces en la carpa común (Gatermann et al., 2002), mientras que la galaxolida oscila entre 597 y 1069 veces en las especies acuáticas (Dietrich & Hitzfeld, 2004; Dietrich & Chou, 2001)

Los almizcles de cetona y xileno son potencialmente tóxicos para los organismos acuáticos como el pez cebra (*D. Rerio*) durante períodos largos de exposición, mientras que los anfibios no son sensibles a la exposición de este tipo de almizcle (Carlsson & Norrgren, 2004; Dietrich & Chou, 2001). Se ha sugerido que productos de transformación de nitroalmizcle tienen potencial de ser altamente tóxicos para los organismos acuáticos aunque existen sólo datos mínimos (Daughton & Ternes, 1999). Este tipo de almizcle es tóxico para los invertebrados acuáticos en niveles de concentración de las partes por billón (ppb), influyen sobre las tasas de desarrollo y crecimiento pero no inducen efectos estrogénicos (Dietrich & Chou, 2001). Los almizcles sintéticos estudiados en

compartimientos de suelo y sedimento indican que hay riesgo potencial para los invertebrados bentónicos

En general los PFCs muestran capacidad para bioacumularse en niveles altos, tienen propensión a causar efectos estrogénicos y endocrinos. Se necesita más investigación para entender la problemática causada por los altos niveles de concentraciones que existen en diferentes compartimientos ambientales, la toxicidad potencial de las mezclas, los efectos endocrinos, y el potencial de bioacumulación y biomagnificación con el fin de identificar con precisión el riesgo potencial de representado (Ávila & García, 2015)

1.3.8. Riesgos en seres humanos

Las propiedades de algunos contaminantes emergentes, como los plaguicidas de síntesis, implican cierto nivel de riesgo tanto al medio ambiente como a la salud humana. Su presencia en alimentos frescos y agua puede representar la bioacumulación a lo largo de las cadenas tróficas. La exposición crónica a estos plaguicidas puede causar algunas clases de cáncer, alteraciones neurológicas y pueden afectar el metabolismo de lípidos y colesterol (Oyonarte et al., 2007)

El riesgo por consumo de medicamentos humanos o veterinarios, a través de la ingestión del agua potable y los alimentos parece ser insignificante, debido a que la ingesta máxima posible dentro de un período de vida (2 L de agua potable por día más de 70 años), está muy por debajo las dosis utilizadas en la terapia. Sin embargo, esta afirmación se basa en varios supuestos:

- (i) Los efectos y efectos secundarios durante el uso terapéutico (a corto plazo, dosis altas), son los mismos en calidad y cantidad, que para la ingestión de toda la vida (consumo a largo plazo, dosis baja).
- (ii) Los efectos son los mismos para los fetos, bebés, niños, adultos sanos.

- (iii) El consumir compuestos individuales es comparable al consumo de una mezcla.

En cuanto al último punto, se ha encontrado que las personas mayores, que toman varios medicamentos diferentes a la vez, sufren a menudo, efectos secundarios no deseados. El consumo de medicamentos en el agua, a nivel de trazas y por tiempo prolongado sigue siendo un problema en toxicología y ecotoxicología. Faltan datos que permitan una evaluación realista de los metabolitos y su transformación, para descartar el riesgo, debido a que las evaluaciones sobre el riesgo han sido realizadas para una sola sustancia y no para las diferentes mezclas. Algunos de los PFCs han sido clasificados como carcinógenos, mutagénicos o con efectos tóxicos.

Los compuestos químicos con efectos de disruptor endocrino (agente exógeno que interfiere con la síntesis, secreción, transporte, enlace y acción de las hormonas naturales en el cuerpo), las cuales son responsables del mantenimiento, homeostasis, reproducción, crecimiento y/o comportamiento (US-EPA, 1997), en concentraciones traza tienen impactos inesperados sobre la vida silvestre y humanos, sus efectos preocupan a la comunidad científica (Colborn, Dumanoski, & Myers, 1997). El mejor ejemplo documentado de las alteraciones endocrinas en los seres humanos lo constituye la participación en la exposición intrauterina a la potente hormona sintética del estrógeno, dietilestilbestrol (DES), que resultó tener impactos reproductivos adversos en la descendencia humana (Gill, Schumacher, Bibbo, Straus, & Schoenberg, 1979; Herbst, Ulfelder, & Poskanzer, 1971).

La hormona dietilestilbestrol también posee ciertas aplicaciones agrícolas como el aumento del crecimiento del ganado y la producción de leche. Algunos investigadores han atribuido la disminución en la calidad del esperma en humanos a la cantidad de compuestos disruptores endocrinos en el medio ambiente (Carlsen, Giwercman, Keiding, & Skakkebaek, 1995; Sharpe & Skakkebaek, 1993; Stone et al., 1998). Asimismo, se ha sugerido que los aumentos en los cánceres de testículo y próstata durante los últimos 40

años están relacionadas con alteraciones endocrinas derivadas de estos compuestos en el medio ambiente (Ahlborg et al., 1995; Ashby et al., 1997; Carlsen et al., 1995; Gillesby & Zacharewski, 1998; Krishnan, Stathis, Permuth, Tokes, & Feldman, 1993). Sin embargo, este tema sigue siendo muy controvertido y otros científicos refutan estos argumentos debido a las bajas concentraciones de los disruptores en aguas en comparación con los fitoestrógenos y otros compuestos estrogénicos presentes en fuentes de alimentos.

Los subproductos de la desinfección (DBPs), pueden actuar como compuestos disruptores endocrinos (EDC). Varios informes, que incluyen estudios epidemiológicos, reportan aumento de abortos espontáneos y cánceres en los seres humanos, vinculados a concentraciones elevadas de subproductos de la desinfección halogenados (King & Marrett, 1996; King, Marrett, & Woolcott, 2000).

1.3.9. Estrategias generales para la reducción de la entrada de productos farmacéuticos en el ambiente.

La conciencia sobre la presencia de productos farmacéuticos en el ambiente, unida a la evidencia de los efectos secundarios que estos causan, sugiere que se deben tomar medidas de gestión para reducir su liberación. Existen buenas estrategias planeadas por diversos expertos de los gobiernos, la academia y las empresas farmacéuticas. Por ejemplo, fortalecer los programas de retorno de medicinas vencidas o desechadas por los usuarios, el estudio de nuevos sistemas de tratamiento avanzado de efluentes, además, de crear los incentivos para el desarrollo de una farmacia verde, con aspectos como la educación de los profesionales médicos, en cuanto a reducir el exceso de prescripción, junto con la educación pública, para reducir el exceso del autoconsumo. Se plantea como requisito mínimo para todos los municipios, el tener al menos una planta de tratamiento eficiente, para la limpieza de sus efluentes (Daughton, 2004).

Queda en evidencia que la adición de cualquier sustancia al medio ambiente y la naturaleza genera procesos de contaminación, que ya son conocidos o que emergen en diferente magnitud, generando problemas ambientales cuando se produce un desequilibrio, en cantidad tal, que cause efectos adversos en el hombre, en los animales, vegetales o materiales expuestos a dosis que sobrepasen los niveles aceptables en la naturaleza.

1.3.9.1. Eliminación de contaminantes emergentes en plantas de depuración

La carga de contaminantes para el ambiente y la capacidad de depuración de los compuestos depende en gran medida la naturaleza de la planta de tratamiento de aguas residuales, donde coagulación, floculación y sedimentación, eliminan con éxito algunos PFCPs tales como el ibuprofeno y el ácido salicílico (Kimura, Hara, & Watanabe, 2005). Sin embargo otros PFCPs como el anticonvulsivo carbamazepina, el gemfibrozil regulador de lípidos, el analgésico diclofenaco y el ácido clofíbrico no se degradan del todo en la mayoría de plantas depuradoras.

La modificación de los parámetros de funcionamiento convencionales, como el tiempo de retención hidráulico, pueden mejorar la eliminación de algunos productos farmacéuticos, tales como bezafibrato, pero la atenuación de PFCPs resistentes a degradación microbiana, como la carbamazepina, no se ve reforzado por este tipo de modificaciones. El uso de biorreactores de membrana puede también aumentar la eliminación de los PFCPs degradables. Los métodos de tratamiento que dependen de la degradación microbiana son extremadamente sensibles a variación estacional, por cada disminución de la temperatura en 10 °C disminuye a la mitad la tasa de degradación (Clara et al., 2005).

Existen algunas técnicas especializadas de tratamiento de PFCPs en aguas residuales, como la eliminación por carbono activo (Adams et al., 2002), la oxidación por cloración u ozonización y la membrana de filtración (Boyd et al., 2003), que puede aumentar tasas

de remoción hasta más del 95 %. Sin embargo, los PFCs más persistentes no pueden ser eliminados totalmente por alguno de estos procesos (Arslan-Alaton & Caglayan, 2006). En particular, la ozonización es más eficaz que la cloración y los métodos de oxidación avanzada con ozono y peróxido (O_3/H_2O_2), son más eficaces que la ozonización sola (Westerhoff, Yoon, Snyder, & Wert, 2005)

Los procesos de oxidación por cloración u ozonización, generan subproductos (Daughton & Jones-Lepp, 2001), donde se hace aún más difícil conocer su comportamiento ambiental, comparado con la molécula de origen. El uso de cloro sigue siendo el más extendido y convencional en el tratamiento para la desinfección de aguas potables. El cloro reacciona generalmente de forma rápida en productos farmacéuticos que contienen aminas, dando lugar a compuestos clorados (Sedlak, Gray, & Pinkston, 2000). Los estudios sobre la eliminación de paracetamol, mostraron que reacciona con el cloro para formar numerosos subproductos, dos de los cuales han sido identificados como compuestos tóxicos (Bedner & MacCrehan, 2006; Shoemaker, Dai, Koenig, & Hantush, 2005) Se forman al menos cinco subproductos en la cloración del diclofenaco (Bedner & MacCrehan, 2006) y el grado desmineralización alcanzado no es aceptable.

El dióxido de cloro es un oxidante más potente que el cloro y es efectivo para degradar numerosos compuestos orgánicos por oxidación, es eficaz para degradar ciertos antibióticos, incluyendo 17- α -etinilestradiol, sulfametoxazol, roxitromicina y diclofenaco (Huber et al., 2005).

1.3.9.2. Humedales Construidos

El significado de la palabra humedales construidos ha tenido diferentes definiciones en la literatura, sin embargo, para Kadlec & Wallace, (2008) los humedales son sistemas de tratamiento en los que existen las plantas, el agua y algún tipo de medio filtrante o de soporte. Un humedal es una zona donde el agua está por encima, o justo por debajo, de la superficie del suelo durante parte o la totalidad del año, siendo determinante la

condición del suelo anegado (Daskalopoulos, Badr, & Probert, 1997). Hay dos tipos de humedales, naturales y contruidos.

Históricamente, los humedales se han utilizado para limpiar efluentes líquidos y proporcionar el modo de transporte y dilución de residuos, por medio de agua de alcantarillado, el suministro de nutrientes al suelo agrícola (a través de la inundación). Por lo general, los humedales se construyen para la creación de hábitat compensando la agricultura y el desarrollo urbano, la mejora de la calidad del agua, control de inundaciones, y la producción de alimentos y fibras (Sim, 2003).

Los humedales, ofrecen una tecnología alternativa de bajo costo para el tratamiento de aguas residuales. Un sistema de humedal artificial que está diseñado específicamente para la mejora de la calidad del agua se denomina como un "Sistema de Humedales Contruidos de Tratamiento", "Humedales Artificiales" que incluyen: humedales contruidos, pantanos artificiales, pantanos contruidos, biofiltros, y otros sinónimos locales, aunque también se utiliza el nombre en inglés "wetland" y el nombre más completo que es "constructed wetland" (Hoffmann, Platzer, Winker, & von Muench, 2011).

Los tipos básicos de sistemas de humedales de uso generalizado son los de superficie de agua libre (FWS), donde existen áreas de aguas abiertas (son similares en apariencia a los humedales naturales). Los sistemas de humedales contruidos de flujo subsuperficial horizontal (HFSS) suelen emplear un lecho de grava plantada con vegetación. El agua se mantiene por debajo de la superficie y fluye horizontalmente desde la entrada a la salida. Los sistemas de humedales contruidos de flujo vertical (VF) distribuyen el agua verticalmente a través de la superficie de un lecho de arena o grava plantada con vegetación. El agua es tratada y se filtra a través de la zona de las raíces de las plantas. Los humedales de deshidratación de biosólidos pueden ser considerados como un tipo de sistema de humedales de VF (Kadlec & Wallace, 2008).

Los sistemas de humedales contruidos para el tratamiento de aguas residuales se pueden también clasificar de acuerdo a la forma de vida de los macrófitos dominantes, en sistemas flotantes con hojas de libre flotación, emergente arraigados y macrófitos sumergidos (Brix & Schierup, 1989).

Se pueden combinar varios tipos de humedales artificiales (los llamados sistemas híbridos) con el fin de lograr el efecto de tratamiento superior. Los sistemas híbridos comprenden más frecuentemente los sistemas VF y HFSS dispuestos en etapas pero, en general, todos los tipos de humedales construidos se podrían combinar para lograr una mejor eficiencia en el tratamiento.

Los CWS han sido diseñados y contruidos para utilizar los procesos naturales que implican la vegetación, los suelos de los humedales y los conjuntos microbianos asociados para ayudar en el tratamiento de las aguas residuales. Están diseñados para aprovechar muchos de los mismos procesos que se dan en los humedales naturales, pero en un ambiente más controlado. Un esquema simple de varios tipos de humedales artificiales se muestra en la **Figura 11**.

Históricamente, los humedales naturales fueron utilizados como sitios de descarga de las aguas residuales, esto se dio principalmente como medio de eliminación, mas no como tratamiento. Esta tendencia fue llevando a muchos humedales, tales como pantanos, a saturarse de nutrientes y posteriormente a degradarse ambientalmente.

Aunque los antiguos egipcios y los chinos usaban de forma natural a los humedales en la limpieza de efluentes, el primer registro de un CWS, que se utilizó para tratar el agua de drenaje de casas suburbanas, estaba en un ensayo escrito al Jefe de literatura del Instituto Hornsbury, Nueva Gales del Sur, Australia en 1904. La primera investigación sobre la posibilidad de tratar aguas residuales en humedales artificiales fue realizada en 1952 en el Instituto Max Planck de Plön, Alemania (Seidel, 1965). Seidel llevó a cabo numerosos experimentos encaminados a la utilización de plantas en humedales para el

tratamiento de varios tipos de aguas residuales, provenientes de actividades agropecuarias (Seidel, 1961), aguas residuales con fenol (Seidel, 1966) y las aguas residuales con residuos lácteos (Seidel, 1976).

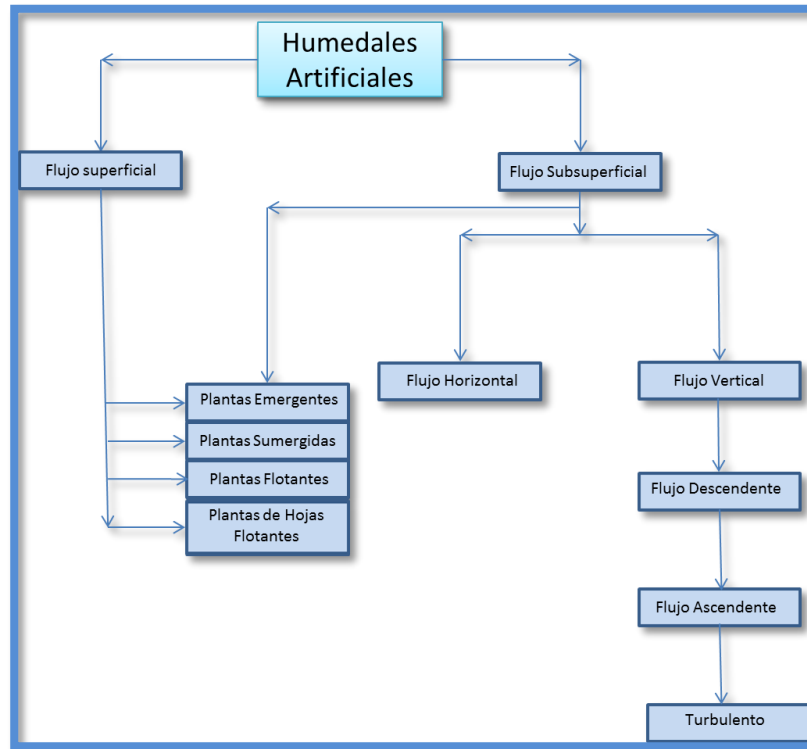


Figura 11. Clasificación de los humedales artificiales para el tratamiento de aguas residuales: fuente (Vymazal, 2009; Vymazal & Kröpfelová, 2008)

Uno de los primeros FWS CWS libre fue reportado en los Países Bajos en 1967 (De Jong, 1976). Sin embargo, esta tecnología se ha extendido considerablemente en Europa, donde los humedales construidos de flujo subsuperficial prevalecieron en los años 1980 y 1990 (Vymazal, 2009). En la década del 1990 hubo un mayor aumento del número de CWS debido a la ampliación de tratamiento de diferentes tipos de aguas residuales (domésticas, industriales y aguas pluviales). El uso de humedales artificiales para el tratamiento de aguas residuales es cada vez más aceptado en diferentes partes del mundo. Hoy en día los humedales de flujo subsuperficial son comunes en muchos

países desarrollados (Alemania, Inglaterra, Francia, Dinamarca, Polonia, Italia, etc.), siendo también apropiados para los países en desarrollo, solo que aún se debe extender un mayor conocimiento de su tecnología y aplicación (Heers, 2006).

Las plantas macrófitas son las más resistentes a las condiciones ambientales adversas que predominan cuando se trata de aguas residuales, esto permite la aplicación a los diversos sistemas de humedales artificiales (Arias & Brix, 2003). Estas plantas juegan un papel crítico en el proceso de tratamiento, con sus rizomas crean el entorno necesario para los procesos bacterianos y físicoquímicos (Pauly, Rehfus, & Peitzmeier, 2006). Los rizomas de plantas proporcionan superficies para el crecimiento bacteriano como para la filtración de sólidos. Además, su suministro de oxígeno (Armstrong, Chang, & Li, 1990) crea microambientes oxidativos, estimulando tanto la descomposición de la materia orgánica y el crecimiento de las bacterias nitrificantes. También se cree que las raíces estabilizan la conductividad hidráulica en niveles adecuados (Gumbricht, 1992).

Se utiliza comúnmente el carrizo (*Phragmites australis*), que es una hierba acuática, con una distribución que se extiende desde regiones frías hasta las templadas en el trópico (Karunaratne & Reed, 2003). Es una planta robusta que puede tolerar una gama bastante amplia de pH y salinidad. Sin embargo, los pastos acuáticos, espadaña (*Typha latifolia*) y hierba cinta (*Phalaris arundinacea*) también se utilizan frecuentemente en los sistemas de lecho de grava (Vymazal, 2009).

Los humedales también han recibido mucha atención en los últimos años debido a su capacidad de eliminar los contaminantes emergentes por fenómenos de foto degradación, biodegradación, sedimentación, absorción por la planta y/o adsorción (Matamoros, García, et al., 2008). Por lo tanto, los humedales ofrecen importantes beneficios ecológicos cumpliendo con las exigencias del buen estado ecológico y químico, de la Directiva Marco de la UE.

1.3.9.3. Humedales de flujo subsuperficial CWS-SSF

Los humedales artificiales de flujo subsuperficial (CWS - SSF) (ver **Figura 12**) están diseñados para mantener el nivel de agua totalmente por abajo de la superficie del lecho filtrante, esto evita los problemas con la proliferación de insectos. Entre los CWS-SSF hay dos tipos diferentes de material de relleno, arena o grava. Los sistemas de lecho con grava son ampliamente utilizados en América Latina, África, Asia, Australia y Nueva Zelanda. Los sistemas de lecho con arena tienen su origen en Europa, pero hoy en día son utilizados en todo el mundo. El uso de arena gruesa contribuye a la eficiencia de los procesos de tratamiento, proporcionando la superficie para el crecimiento microbiano y soportando la adsorción y los procesos de filtración. Estos efectos dan una mayor eficiencia al tratamiento, necesitando menos espacio (Hoffmann et al., 2011).

En este tipo de sistemas el agua fluye desde un extremo hasta el otro extremo a través de sustratos permeables de tierra y grava o roca triturada. El sustrato apoya el crecimiento de la vegetación emergente arraigada. La profundidad media es de aproximadamente 0.3 m – 0.6 m de profundidad y la parte inferior es una capa de arcilla para evitar filtraciones. El tamaño del soporte para la mayoría de sustrato de grava oscila entre 50 mm - 230 mm.

La parte inferior de la cama está inclinada para que las aguas residuales fluyan por gravedad horizontalmente a través de la zona de raíces de la vegetación, generalmente sobre 100 mm - 150 mm por debajo de la superficie de grava. Muchos organismos habitan en los sustratos. El agua pasa por la zona de entrada que tiene un tubo perforado enterrado para distribuir el flujo máximo horizontalmente a través de la zona de tratamiento. El agua tratada se recoge en los puntos en la base de las tuberías comunicantes, por lo general 0.3 m a 0.6 m por debajo de la superficie de la cama (Sim, 2003).

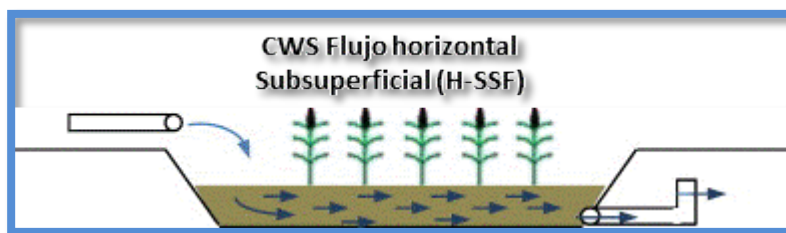


Figura 12. Humedales de flujo horizontal subsuperficial (CWS-SSF). Fuente: adaptada de (Verlicchi & Zambello, 2014)

1.3.9.4. Humedales de flujo vertical VF CWS

Los lechos de los humedales artificiales de flujo subsuperficial vertical (VF-SSF) (ver **figura 13**) están formados por varias capas de sustrato de granulometría creciente sobre los que se desarrolla la biomasa microbiana. La superficie está plantada con macrófitos emergentes, generalmente *Phragmites australis* el efluente se recoge desde el fondo de las tuberías comunicantes, donde el agua se drena libremente. Este tipo de humedal favorece la aireación, ya que, el agua residual debe ser suministrada por pulsos, dando paso a la formación de capas de aire entre pulso y pulso, situación que mejora las condiciones de oxidación y remoción de ciertos compuestos (DBO_5 y sólidos), además de proveer condiciones adecuadas para la nitrificación (Brix & Arias, 2005), por la posibilidad de difusión de oxígeno a través de los espacios vacíos del medio filtrante (Vymazal, 2011).

El tratamiento del agua se produce por filtración a través de los medios de filtro y la zona de la raíz de la planta. Existen diversas variaciones de los VF CWS. En el diseño más común la cama está generalmente compuesta de varias capas de diferente tamaño de grano y contiene una red de drenaje de tuberías perforadas. Por lo general son alimentados de forma intermitente y con frecuencia cargan y descargan por períodos determinados por los pulsos. En los sistemas, el agua residual se alimenta muchas veces sin un tratamiento primario anterior (Molle, Prost-Boucle, & Lienard, 2008), causando la

acumulación de una capa de de sólidos en la parte superior de la cama, que a su vez actúa como un filtro. La alternancia de ciclos de alimentación y descanso promueven la mineralización de los depósitos sólidos durante las fases de reposo.

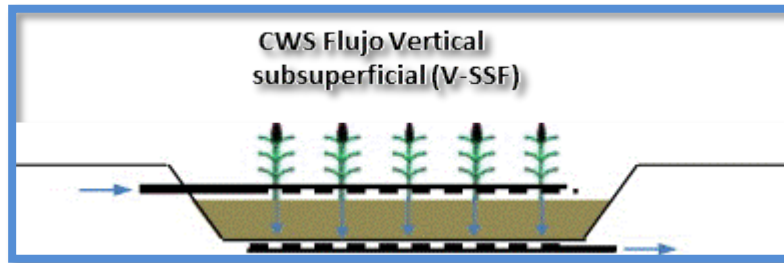


Figura 13. Humedal vertical de flujo subsuperficial (V-SSF). Fuente: (adaptada de (Paola Verlicchi & Zambello, 2014).

El principal motivo de la presencia de los macrófitos es mantener la conductividad hidráulica del sistema. Muchos de los sistemas VF-SSF tienen diversas unidades en serie o en paralelo. En ocasiones hay lechos en paralelo que son alimentados en rotación durante 1 o 2 días para posteriormente dejarlos descansar durante periodos de 3 días a 6 días (Cooper, Job, Green, & Shutes, 1996).

1.3.9.5. Humedales de flujo superficial FWS CWS

Un FWS CWS con macrofitas emergentes es un sistema con una cavidad poco profunda sellada o una secuencia de las concavidades, que contiene entre 20 cm a 30 cm de enraizamiento del suelo, con una profundidad de agua de 20 cm a 40 cm. Contiene una vegetación emergente densa que cubre una fracción significativa de la superficie, por lo general más de 50 % (**Figura 13**). Además de macrófitos plantados, las especies locales se arraigan. Las plantas por lo general no se cosechan y la biomasa proporciona carbono orgánico necesario para la desnitrificación que puede proceder en los capas anaeróbicas dentro de la capa de hojarasca.

En este tipo de humedales, el agua residual fluye por encima de la parte superior de los medios de comunicación (con algún tipo de capa impermeable debajo), que puede ser de muchos tipos por ejemplo, arcilla, tierra, grava, etc., ya que, las aguas residuales no se pretenden filtrar a través de él. Este tipo de humedales han sido empleados principalmente como unidades de tratamiento complementario o terciario. En pocas ocasiones se opta implementar como tratamiento secundario, debido al potencial del riesgo de contacto con patógenos por parte de los seres humanos. La remoción de contaminantes se da mediante la intervención de procesos de sedimentación, filtración, oxidación, reducción adsorción y precipitación (Kadlec & Wallace, 2008).

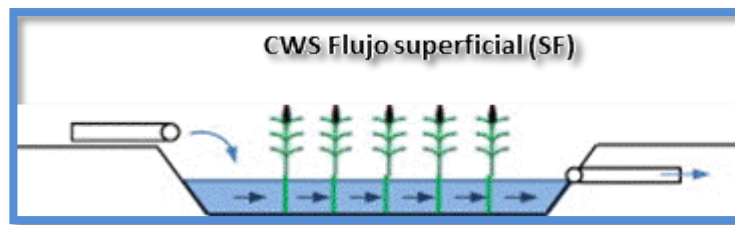


Figura 14. Humedal vertical de flujo superficial (SF). Fuente adaptado de (Verlicchi & Zambello, 2014)

Debido a que el agua está expuesta durante el proceso de tratamiento, es común que estos tipos de humedales atraigan a una gran variedad de vida silvestre (es decir, insectos, moluscos, peces, anfibios, reptiles, aves y mamíferos) (Kadlec & Wallace, 2008). Son especialmente adecuados para la restauración de áreas deterioradas o atenuación de la escorrentía agrícola o a nivel de tratamiento terciario (Matamoros & Salvadó, 2012; Seguí, Alfranca, & García, 2009; Thiere et al., 2009).

1.3.9.6. Humedales en el tratamiento de PFCPs

Los humedales construidos han sido utilizados con éxito para eliminar, degradar, o reducir la biodisponibilidad de los contaminantes emergentes en el agua, en la remoción de metales pesados (Paredes et al., 2007; Park et al., 2009), también en la eliminación

de PFCPs (Ávila et al., 2014, 2015; Matamoros & Bayona, 2005; Matamoros et al., 2015). En la degradación de medicinas veterinarias (de Carvalho, 2012), pesticidas (Moore et al., 2001), tensoactivos (Belmont & Metcalfe, 2003), explosivos (AshaRani, Low Kah Mun, Hande, & Valiyaveetil, 2009) y los hidrocarburos aromáticos policíclicos (Cottin & Merlin, 2008). Los estudios a gran escala para eliminar PFCPs son escasos (Conkle et al., 2008; Hijosa et al., 2010; Matamoros et al., 2008; Park et al., 2009) y existe poca información acerca de las condiciones, ya sean las características de diseño o las estrategias de operación que promueven la eliminación de estos compuestos en esta ecotecnología.

Los mecanismos implicados en la eliminación de CE a través de CWS son en gran parte desconocidos, debido a la coexistencia de diversos microambientes generados por una variedad de comunidades de plantas y microorganismos, que podrían tener diferentes vías metabólicas que conducen a la degradación. Esta coexistencia está relacionada con la variación fisicoquímica dentro los CWS (Imfeld, Braeckevelt, Kusch, & Richnow, 2009). Algunas de estas variaciones pueden ser generadas por la compleja diversidad de los organismos que habitan el CWS (Stottmeister et al., 2003).

Hijosa et al., (2010), muestran la influencia de los valores potenciales redox y una correlación directa entre la temperatura de operación de los CWS y la eliminación de naproxeno, ácido salicílico, cafeína, dihidrojasmonato de metilo, galaxolide y tonalida. Es posible correlacionar estadísticamente las diferentes variables de temperatura, pH, oxígeno disuelto, potencial redox y la conductividad que se relacionan con la eliminación de los PFCPs estudiados (Hijosa et al., 2011). Las eficiencias de eliminación dependen de la estacionalidad y disminuyen con el envejecimiento de los CWS (Hijosa, Sidrach, & Bécares, 2012). Esto podría ser debido a un proceso de homogeneización en los sistemas causados por factores perjudiciales como la saturación, la obstrucción y el exceso de sombra de las plantas, además existen dependencia de las actividades biológicas que decrecen (Reyes, Hijosa, Sidrach, Bayona, & Bécares, 2012).

Los CWS configurados de forma horizontal subsuperficial plantados con *Typha angustifolia* demuestran ser hasta 30 % más eficientes que sus similares no plantados, para eliminar compuestos farmacéuticos (carbamazepina, ibuprofeno, diclofenaco y naproxeno) (Zhang et al., 2011). Los CWS plantados con *Salvinia molesta*, *Lemna minor*, *Ceratophyllum demersum*, y *Elodea canadensis*, contribuyen a mejorar la capacidad de eliminación de micro contaminantes como la cafeína a través de los procesos de biodegradación y absorción, mientras que el triclosán, diclofenaco y naproxeno se eliminan en su mayoría se eliminan por la fotodegradación (Matamoros, Caselles-Osorio, García, & Bayona, 2008).

La ausencia del lecho de grava ofrece mejores remociones para ketoprofeno, ibuprofeno y carbamazepina (Hijosa, Matamoros, Sidrach-Cardona, et al., 2010). La operación de los humedales en etapas es favorable en la eliminación de algunos PFCs (naproxeno, carbamazepina, diclofenaco, ibuprofeno, cafeína, ácido salicílico, ketoprofeno y ácido clofíbrico) (Zhang et al., 2012). La **tabla 4** presenta algunas aplicaciones de CWS para eliminar PFCs.

Tabla 4. Parámetros de diseño de los humedales construidos reportados como un sistema de tratamiento secundario de aguas residuales, alternativa para la eliminación de productos farmacéuticos. Fuente: (Li, Zhu, Ng, & Tan, 2014).

Tamaño	Productos farmacéuticos	Afluente de agua	Tratamiento Preliminar/ primaria	Tipos de sistema CW	Plantas
Escala mesocosmos	Acetaminofén, diclofenaco, ibuprofeno	Aguas residuales urbanas (España)	tamiz grueso seguido de un UASB	Hibrido HSSF-CWS	<i>Phragmites australis</i>
Escala mesocosmos	Acetaminofén, diclofenaco, Ibuprofeno	aguas residuales urbanas	tamiz grueso seguido de un UASB	Hibrido HSSF-CWS	<i>Phragmites australis</i>

Tamaño	Productos farmacéuticos	Afluente de agua	Tratamiento Preliminar/ primaria	Tipos de sistema CW	Plantas
Gran escala	Acetaminofén, atenolol, Cafeína, carbamazepina, cotinina, fluoxetina, gemfibrozil, ibuprofeno, metoprolol, nadolol, naproxeno, propranolol, sotalol, sulfametoxazol, sulfapiridina	aguas residuales urbanas Louisiana, EE.UU.	Cribado y UASB	Híbrido laguna aireada y SF-CWS en serie	<i>Phragmites australis</i> , <i>Hydrocottles</i>
Tamaño	Productos farmacéuticos	Afluente de agua	Tratamiento Preliminar/ primaria	Tipos de sistema CW	Plantas
Escala mesocosmos	Cafeína, carbamazepina, Diclofenaco, ibuprofeno, ketoprofeno, naproxeno, ácido salicílico amoxicilina, ampicilina, claritromicina, doxiciclina, erythromicina, lincomicina, sulfametoxazol, sulfadimethoxina, trimetoprina	aguas residuales urbanas, León en España	tanque de homogeneización	Hidropónico SF-CWS	<i>Typha angustifolia</i>

Tamaño	Productos farmacéuticos	Afluente de agua	Tratamiento Preliminar/ primaria	Tipos de sistema CW	Plantas
Gran escala	Cafeína, carbamazepina, diclofenaco, ibuprofeno, ketoprofeno, naproxeno, ácido salicílico	aguas residuales urbanas Cubillas de los Oteros	criba de barras y fosa séptica	laguna facultativa híbrido SF-CW y CW-HSSF	<i>Lemna minor</i>
Gran escala y Escala piloto	Cafeína, carbamazepina, diclofenaco, furosemida, ibuprofeno, ketoprofeno, naproxeno, ácido salicílico	aguas residuales urbanas, península de Jutlandia, Dinamarca	tanque de sedimentación	HSSF-CW, VSSF-CW	NA
Escala piloto	Cafeína, diclofenaco, ibuprofeno, ketoprofeno, naproxeno, ácido salicílico, carbamazepina, ácido clofibrico,	Aguas residuales urbanas Barcelona	Imhoff y tanque de aclarado	HSSF-CW	<i>Phragmites australis</i>
Escala mesocosmo	Cafeína, carbamazepina, ácido clofibrico, diclofenaco, ibuprofeno, ketoprofeno, naproxeno, ácido salicílico, carbamazepina, diclofenaco,	Agua sintética en Singapur	NA	HSSF-CW	<i>Typha angustifolia</i>

1.3.10. Marco geográfico de estudio

La Cuenca hidrográfica del río Otún ésta localizada en el flanco occidental de la cordillera central, en el departamento de Risaralda, Colombia. Comprende los municipios de Pereira, Santa Rosa de Cabal, Dosquebradas y Marsella, tiene una superficie de 480.61 Km², nace en el caño Alsacia, afluente de la laguna del Otún, a una altura de 3980 msnm y desemboca en el río Cauca a los 875 msnm. Pereira es la principal ciudad de la cuenca, localizada a 1411 msnm, con una población de 488,839 habitantes. Para satisfacer los requerimientos de agua para consumo humano, la empresa de acueducto y alcantarillado Aguas y Aguas de Pereira, capta el agua en la vereda el Porvenir, corregimiento La Florida (ver figura 15) (CARDER, 2008).

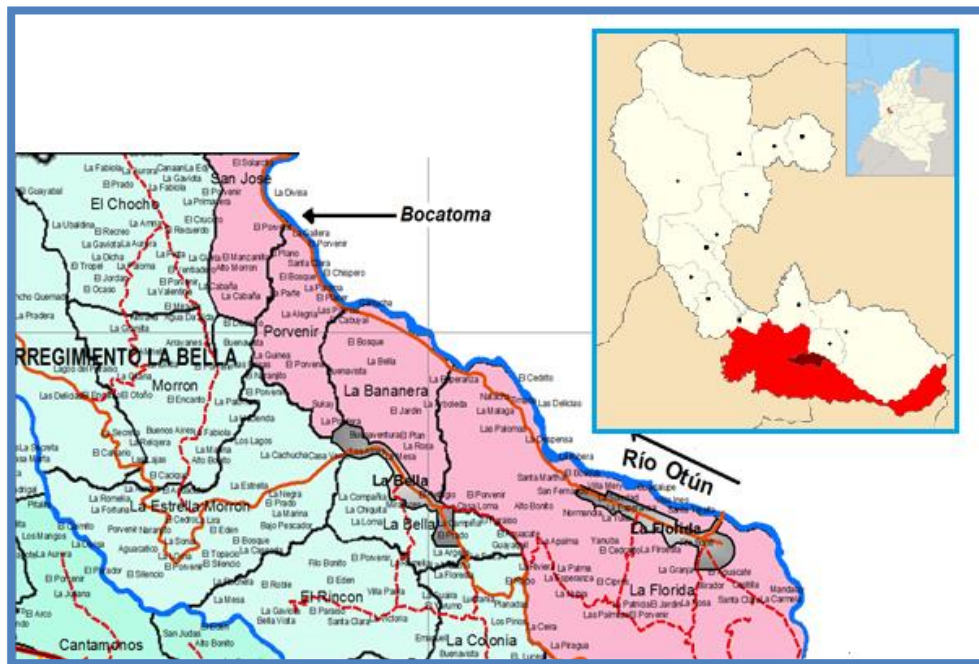


Figura 15. Mapa ubicación Corregimiento La Florida.

1.3.11. Principales Lineamientos sobre ordenamiento ambiental en la Cuenca del río Otún

Los primeros lineamientos sobre el ordenamiento ambiental fueron dados en el año 1948, cuando el Ministerio de Agricultura y Ganadería declaró las cuencas de los ríos Otún y San Eugenio en Pereira y Santa Rosa de Cabal como zonas de reserva forestal; en 1959 se declaró por la Ley 2ª creó el Parque Nacional Natural de los Nevados.

En 1984 se creó el Parque Regional Natural Ucumarí, posteriormente la Corporación Autónoma de Risaralda (CARDER) expidió el acuerdo 036/1987, por el cual se reglamentaron acciones tendientes a la conservación de la calidad del agua del río Otún y a garantizar un uso humano y doméstico para los habitantes de los municipios de Pereira y Dosquebradas; dichas acciones limitarían la construcción de infraestructura y viviendas, la ampliación de cultivos así como el manejo de agroquímicos, por otra parte cesarían las concesiones de agua que afectarían la calidad de la misma, así como nuevas licencias para establecer nuevas industrias de proceso.

La injerencia institucional comenzó a transformar la dinámica social y económica de la zona, las migraciones como fenómeno social vuelven a tener un impacto para las familias, las actividades productivas, cultivos, extracciones de “recursos” o cría de animales se reducen y quedan restringidas en algunos casos a laborar con las instituciones en conservación (Barragan & Valdés, 2011)

En la década de 1990 se crearon los Parques Regionales Naturales la Marcada y el santuario de flora y fauna Otún-Quimbaya. En 2007, también es incluido el complejo de humedales Laguna del Otún en la lista de humedales de importancia internacional. En el año 2002 el gobierno nacional de Colombia expide el decreto 1729, los planes de ordenamiento territorial de las cuencas hidrográficas, permitiendo el normal desarrollo de la política pública adoptada (CARDER, 2008).

Con la aplicación de las políticas han existido cambios favorables como recuperación de áreas degradadas; disminución de las zonas ganaderas y agrícolas en la parte alta; incremento de la fauna silvestre local y migratoria; iniciativas de manejo de desechos sólidos; tratamiento de aguas servidas; elaboración de planes de manejo de las zonas reservadas; declaratoria en ordenamiento de la cuenca hidrográfica del río Otún; entre otras (Benites, 2007).

1.3.12. Problemáticas y estudios realizados en la Cuenca del río Otún

Para el año 2007 se identifican problemas como incremento en los niveles de compuestos nitrogenados originados de los vertimientos de las zonas avícolas, porcícolas y agrícolas; utilización de agroquímicos, fungicidas y herbicidas en los cultivos permanentes, semipermanentes y transitorios; disminución del caudal del río y arrastre de desechos sólidos después de la bocatoma de agua; reducción de la vegetación nativa por plantación de pinos y eucaliptos; disminución de la fauna acuática por la introducción de la trucha; aprovechamiento de material de arrastre del río y madera de las plantaciones; riesgo por la construcción de casas e industrias ubicadas a orillas del río que arrojan sus desechos directamente al cauce; incremento poblacional; invasión de las zonas de protección del recurso hídrico; apertura de zanjas para desecación de humedales; actividad turística y recreativa desorganizada e intensa que producen grandes volúmenes de desechos sólidos que arrojan en las zonas de bosque (Benites, 2007).

La cuenca del río Otún cuenta con gran variedad de estudios, liderados principalmente por la Carder, la entidad prestadora de servicios de acueducto y alcantarillado S.A., Aguas y Aguas, las Universidades locales especialmente la Universidad Tecnológica de Pereira (UTP), y la Corporación Universitaria Santa Rosa de Cabal, Unisarc, entre otras instituciones.

Guzmán & Palacios, (2007) presentaron una revisión de los principales estudios realizados en la Cuenca, destacándose estudios como el plan de ordenamiento para manejo de la cuenca de Río Otún (CARDER, 2009) valoración económica ambiental de bienes y servicios ambientales (Manzano, 2008); Caracterización de caudales (Sanabria, 1998); plan de manejo integral (Guzmán, 2010); diagnóstico de la calidad del agua (CARDER, 1986); diagnóstico general de contaminación; monitoreo limnológico plan para la prevención de desastres y saneamiento ambiental (van der Weert, Londoño, Arango, & Castano, 1986); control biológico de la mosca (Carder); elementos para la gestión socio ambiental.

En la Universidad Tecnológica de Pereira, se han realizado trabajos de grado o de investigación, que abordan transversalmente el grado de contaminación en el río Otún, por plaguicidas fosforados (Cardona & Giraldo, 2008), organoclorados (Usma & Villegas, 2008), hidrocarburos aromáticos policíclicos (Trujillo, 2010), así como desarrollo de técnicas analíticas para detectar contaminación por productos derivados de la desinfección como los trihalometanos (Cardona & Sánchez, 2007).

En el año 2004, el Centro de Investigaciones y Estudios en Biodiversidad y Recursos Genéticos Ciebreg, estudió el efecto de los sistemas productivos sobre la calidad del agua y la diversidad (Rivera, Valderrama, Baena, Prada Pedreros, & Chará, 2009), contenido de dióxido de carbono en suelos (Arias, 2009), evaluación del efecto de diferentes usos del suelo sobre grupos funcionales microbianos edáficos.

El Grupo de investigación Agua y Saneamiento adscrito a la Facultad de Ciencias Ambientales de la Universidad Tecnológica de Pereira ha formulado y diseñado mediante mecanismos de participación y apropiación comunitaria, el plan de saneamiento para asentamientos nucleados y dispersos de la cuenca del Otún, aguas arriba de la bocatoma de Pereira, con el diseño y puesta en marcha de los CWS de las veredas La Florida y la Bananera, también ha aportado desde diversos trabajos y tesis de grado, donde se evalúa la eficiencia de los diferentes sistemas de depuración de efluentes

domésticos e industriales a nivel local e internacional y actualmente implementando los sistemas de barrera CWS al acueducto de Pereira. Al año 2015 se considera pionera la presente investigación, debido a que no se ha realizado ningún estudio que contemple la contaminación emergente desde algún enfoque físico o social, en la cuenca del río Otún.

1.3.13. Sistema de tratamiento existente antes de la adecuación

El sistema de tratamiento de aguas residuales domésticas de La Florida, se encuentra localizado en las coordenadas $4^{\circ} 45' 36.64''$ Norte y $75^{\circ} 36' 37.52''$ Oeste, en las inmediaciones del río Otún y aguas arriba de la bocatoma del acueducto de la ciudad de Pereira (**figura 16**).

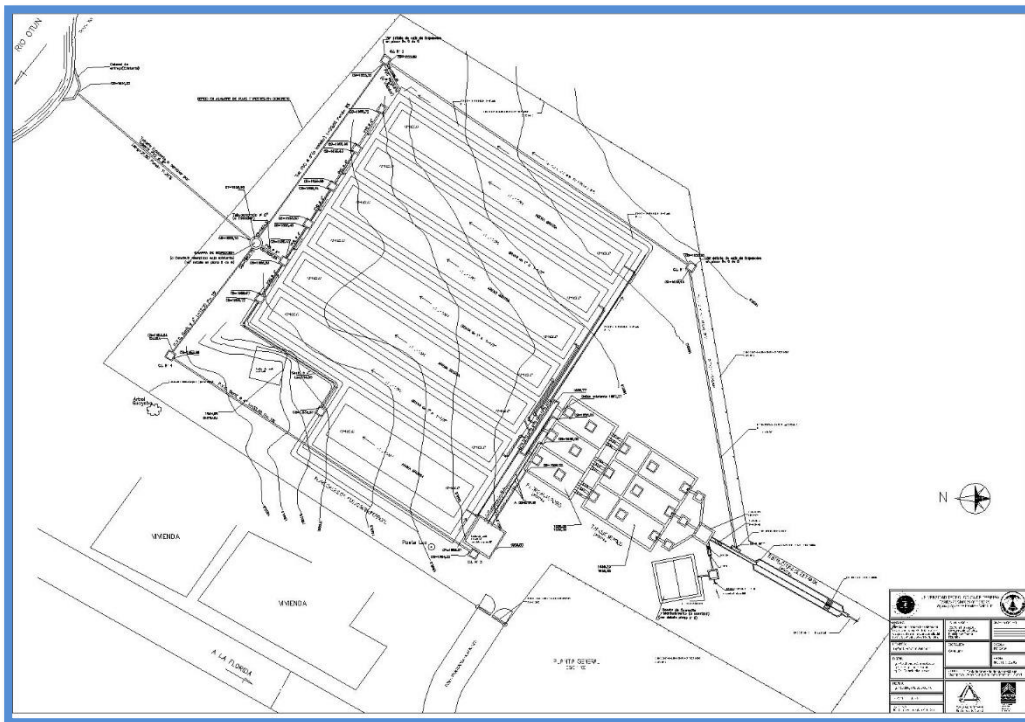


Figura 16. Distribución general - PTAR La Florida.

Dicho sistema se encuentra emplazado en un área de 2280 m² aproximadamente, donde incorpora las siguientes estructuras para el tratamiento de aguas residuales de una población equivalente de 702 habitantes:

- Rejillas, y desarenador (tratamiento preliminar).
- Tres (3) unidades de tanque séptico (tratamiento primario) en paralelo, con un volumen útil total de 82.1 m³.
- Tres (3) unidades filtro anaerobio de flujo ascendente en paralelo, con lecho filtrante compuesto por aros de guadua (tratamiento secundario anaerobio), con un volumen total de 36 m³.
- Seis (6) humedales de flujo subsuperficial (HFSS), cada uno con un área de 75 m² y un (1) HFSS de 110 m² aproximadamente (tratamiento secundario – terciario anaerobio). De los siete (7) humedales, cuatro (4) de ellos cuentan con grava y tres (3) con arena como material de soporte (**figura 17**).



Figura 17. Estado inicial unidades de humedales – PTAR La Florida. Fuente: GIAS

Las aguas tratadas son conducidas por una única salida y dispuestas sobre el río Otún, mediante un descole provisto del respectivo cabezote y enrocado para la protección de lecho.

De acuerdo a los resultados de caracterización al sistema de tratamiento efectuados en el mes de noviembre de 2013 por parte del Grupo de Investigación en Agua y Saneamiento (GIAS), el sistema presenta una eficiencia global de remoción de carga contaminante del 93 % para DBO₅ (demanda biológica de oxígeno), 86 % para DQO (demanda química de oxígeno), 33 % para grasas y aceites, 88% para SST (sólidos suspendidos totales) y del 40 % ST (sólidos totales). En cuanto a nitritos y nitratos se reporta su formación a lo largo del sistema, por su parte a nivel bacteriológico no se reportan reducciones significativas de coliformes totales y *E-Coli*.

El caudal promedio del efluente es de 1.36 L/s (afluente de 2.98 L/s; pérdidas posiblemente asociadas a infiltraciones en el sistema séptico y redes de conducción del sistema), con una temperatura media de 20 °C y valores de pH en el rango neutro.

1.3.14. Diseño de humedales verticales

Tomando en consideración el criterio de remoción de materia orgánica, medida principalmente como DBO₅ y nitrógeno, para el dimensionamiento del humedal vertical se implementó el siguiente modelo (ecuación 1) sugerido por (Brix & Arias, 2005):

$$Area = \frac{Carga\ de\ DBO_5 + 4.3\ Carga\ NH_4}{Tasa\ de\ transferencia\ de\ O_2} \quad (Ecuación\ 1)$$

En el **anexo 1** se relaciona el cálculo del área mínima por unidad experimental y se contrasta con el área diseñada y con los rangos de carga orgánica e hidráulica recomendados para este tipo de humedales. Las unidades diseñadas cuentan con un área superficial de 45.36 m² (12.60 m de largo * 3.60 m de ancho) y una profundidad

media de 0.89 m. Dado que para este tipo de unidades se hace necesaria su alimentación por pulsos, el control de caudal se efectuará a la salida de cada unidad, mediante la instalación de sifones u otro mecanismo similar que permita la salida del efluente cuando se tenga una lámina de agua de 15 cm aproximadamente.

1.3.15. Diseño de humedales de flujo subsuperficial

Si bien en la literatura especializada en el tema existen varios modelos de dimensionamiento de HFSS, para el diseño de estas unidades se tomó como referencia el modelo relacionado en el Título E del Reglamento Técnico para el sector de Agua Potable y Saneamiento – RAS 2000 (ecuaciones 2, 3 y 4).

$$A_s = Q_d * \frac{\ln Co - \ln Ce}{Kt * D * n} \quad (\text{Ecuación 2})$$

$$Kt = K_{20} * 1.06^{(t-20)} \quad (\text{Ecuación 3})$$

$$K_{20} = 1.839 * (37.31 * p^{4.172}) \quad (\text{Ecuación 4})$$

Donde:

- s Área superficial (m²)
- Hs Altura del nivel de agua en el efluente (m)
- Qd Caudal de diseño (m³/día)
- Co DBO₅ afluente (mg/L)
- Ce DBO₅ efluente (mg/L)
- D Profundidad de medio filtrante
- n Porosidad de medio filtrante
- Kt Constante de primer orden (día⁻¹)
- K₂₀ Constante a 20°C
- p Porosidad medio de soporte (fracción)

T Temperatura del agua residual (°C)

Dicho modelo se basa en el criterio de remoción de materia orgánica, por ende se emplearon los datos de concentración en el afluente reportados en en el **anexo 2**. En el **anexo 3** se relaciona el cálculo del área mínima por unidad experimental y se contrasta con el área diseñada y con los rangos de carga orgánica e hidráulica recomendados para este tipo de humedales. Estas unidades experimentales cuentan con un área superficial de 45.36 m² (12.60 m de largo * 3.60 m de ancho) y una profundidad media de 0.76 m.

1.3.16. Diseño de humedales mixtos

Para el diseño de los humedales mixtos se tomó como referencia el modelo propuesto por (Romero, 2004), para el cálculo de las secciones de HFS (ecuaciones 5 y 6) y el modelo del RAS 2000, para el cálculo de las secciones HFSS (ecuaciones 2, 3 y 4).

$$V = Q_d * TRH \quad (\text{Ecuación 5})$$

$$A_s = \frac{V}{h} \quad (\text{Ecuación 6})$$

Por cada sistema mixto se cuentan con dos (2) unidades de HFSS (22.68 m² por unidad; **Anexo 4**) y dos (2) unidades de HFS, 22.68 m² por unidad (**anexo 4**) en serie. En total, cada sistema mixto cuenta con un área superficial de 90.72 m².

1.3.17. Descripción de los sistemas de humedales construidos:

El sistema de tratamiento de aguas residuales domésticas de La Florida, se encuentra localizado en las coordenadas 4° 45' 36.64" Norte y 75° 36' 37.52" Oeste, en las inmediaciones del río Otún y aguas arriba de la bocatoma del acueducto de la ciudad de Pereira. Dicho sistema se encuentra emplazado en un área de 2280 m² aproximadamente, donde incorpora las siguientes estructuras para el tratamiento de aguas residuales de una población equivalente de 702 habitantes:

- Rejillas, y desarenador (tratamiento preliminar).
- Tres (3) unidades de tanque séptico (tratamiento primario) en paralelo, con un volumen útil total de 82.1 m³.
- Tres (3) unidades filtro anaerobio de flujo ascendente en paralelo, con lecho filtrante compuesto por aros de guadua (tratamiento secundario anaerobio), con un volumen total de 36 m³.

1.3.18. Diseño de unidades experimentales en la PTAR La Florida

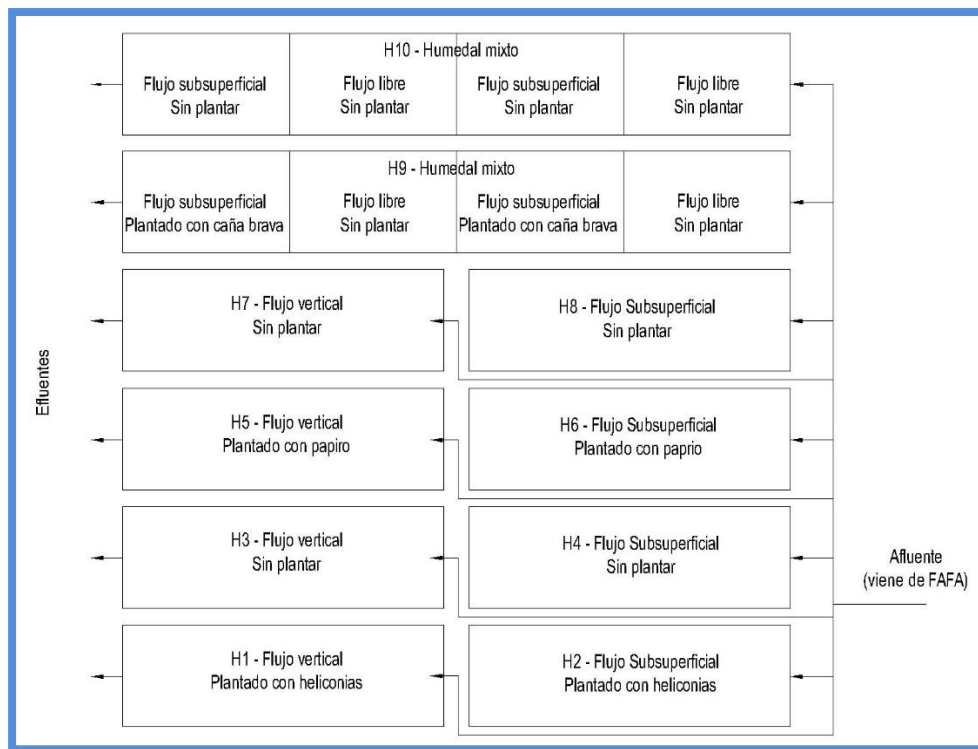


Figura 18. Esquema de unidades experimentales propuestas.

El diseño de las unidades experimentales se basó en el rediseño de las unidades de humedal existentes en la PTAR La Florida, teniendo como principal criterio el

aprovechamiento del área existente y a partir de ello la distribución equitativa de dicha área entre las nuevas unidades a construir.

En total se diseñaron cuatro (4) HFSS y cuatro (4) VF, donde cada tipo de humedal contaría con dos (2) unidades en grava y dos (2) unidades en arena gruesa como medio filtrante. De cada par de unidades una (1) sería plantada y la otra empleada como control (sin plantar; ver **figura 18**). De manera adicional se diseñaron dos (2) unidades mixtas compuestas por un tren conformado por dos (2) FWS y dos (2) HFSS (FWS+HFSS+FWS+HFSS).

De manera paralela, se procedió a efectuar el cálculo de las áreas mínimas requeridas por cada unidad, mediante el uso de modelos existentes basados en remoción de materia orgánica y considerando los datos de caracterización efectuada al sistema en octubre de 2013.

1.3.19. Adecuación de humedales construidos

De acuerdo a lo planificado, las adecuaciones constan en la conversión de las siete (7) unidades de humedales de flujo subsuperficial existentes, a diez (10) unidades experimentales de diferente tipo. Estas nuevas unidades correspondían a cuatro (4) humedales de flujo subsuperficial (HFSS), cuatro (4) humedales de flujo vertical (VF) y dos (2) unidades mixtas con trenes de tratamiento compuestos por humedales superficiales (FWS) y HFSS. Dichas unidades se acondicionaron para que tengan variaciones de tipo de soporte, si son plantadas, tipo de planta o no.

Sin embargo en el momento de la construcción se presentaron algunos inconvenientes logísticos y técnicos, que no permitieron el cambio de tipo de soporte, como el funcionamiento adecuado de una unidad mixta.

Con base en lo anterior, se relaciona el proceso de adecuación del conjunto de humedales experimentales localizados en el sistema de tratamiento de aguas residuales domésticas del corregimiento La Florida (Municipio de Pereira).

1.3.20. Ejecución de adecuaciones

Las labores de adecuación iniciaron el 15 de junio de 2014, una vez surtido el proceso de licitación para la adquisición de materiales. La primera etapa de la adecuación comenzó con el descapote y retiro de la vegetación plantada en los humedales existentes, correspondiente a especímenes de heliconias, papiro y de especies invasoras que a lo largo del tiempo se ubicaron en estos. En la **Figura 19** se aprecia el estado de los humedales antes de iniciar las labores de adecuación de las unidades experimentales. Una vez descapotados los humedales existentes, se adecuaron las unidades como se expone.



Figura 19. Estado de humedales antes de adecuación colmatados con especies invasoras fuente: GIAS

1.3.21. Unidades experimentales Híbridos

Para la adecuación de las unidades experimentales híbridos (FWS + HFSS + FWS + HFSS; **Figura 20**) las labores iniciaron con el retiro y disposición dentro del perímetro del predio de la planta de tratamiento del material filtrante existente.



Figura 20. Excavación y traslado de material removido. Unidad experimental N° 10.
Fuente: GIAS

Una vez evacuado dicho material, se efectuó el cubrimiento del foso de la unidad experimental con un plástico impermeabilizante y se elaboraron los diques divisorios con piedra para mantener confinado el nuevo material filtrante a utilizar y permitir el flujo de agua desde los humedales de flujo libre (**Figura 21**). Posteriormente se efectuó el vaciado del medio en los compartimientos correspondientes y se instalaron las tuberías de entrada y salida (**Figura 22 y 23**). Dentro de las actividades posteriores se tuvo la siembra de las especies vegetales seleccionadas y la habilitación del flujo de entrada de agua residual tratada desde el sistema séptico- con filtro anaerobio de flujo ascendente o FAFA

1.3.22. Unidades experimentales Verticales y Horizontales

Los humedales horizontales y verticales fueron adecuados uno seguido del otro, sin embargo, la alimentación de cada uno de estos fue realizada de forma independiente, es decir que su funcionamiento se daba en paralelo, cada uno recibiendo la novena parte del agua residual efluente del FAFA. Cada humedal fue adecuado mediante el retiro del material filtrante existente en la construcción inicial **Figura 24**, el cual fue lavado para ser reutilizado según el diseño experimental propuesto para este estudio. Una vez retirado todo el material, se procedió a la adecuación de un dique impermeable para la división de las unidades horizontales y verticales y se realizó la instalación del material impermeabilizante (geovinil) en el lecho de los humedales para así, evitar la filtración del agua residual en el suelo **Figura 25**.

Posteriormente, se instaló la tubería de desagüe en el fondo de cada humedal para recoger uniformemente el agua tratada y se localizó el material filtrante (grava) en cada humedal, realizándose una nivelación del mismo para garantizar las condiciones hidráulicas de las unidades según la configuración propuesta. Seguido de lo anterior, se instaló la tubería de alimentación en los sistemas horizontales al inicio de la cama y en los sistemas verticales en la parte superficial de los mismos, teniendo en cuenta que se empleó tubos de PVC perforados para una adecuada distribución del agua. Finalmente se sembraron las especies de plantas seleccionadas para evaluar los humedales construidos (*Cyperus haspan* y *Heliconia psittacorum*) (ver **figuras 26, 27**).



Figura 21. Adecuación de diques permeables. Unidad experimental N° 9.



Figura 22. Tuberías y medio filtrante instalados. Unidad experimental N° 10.



Figura 23. Excavacion de material. Unidades experimentales N°8 y N°7. Fuente: GIAS



Figura 24. Limpieza de material filtrante (grava).Unidad Experimental. Fuente: GIAS



Figura 25. Construcción de dique e instalación de geovinil.enidad experimental N°4 y N°3. Fuente: GIAS



Figura 26. Sistemas contruidos y adecuados para inciar la etapa de aclimatación de las plantas y el proceso de operación y monitoreo. Humedales hibrido plantado y humedales horizontales. Fuente: GIAS



Figura 27. Distribución sistema de alimentación de Humedal vertical plantado con papiro y heliconeafuente: GIAS

CAPITULO 2

El presente capítulo está basado en la publicación: Arrubla; Juan P.; Cubillos, Janneth A.; Ramirez, Carlos A.; Arredondo, Jhon A.; Arias Carlos A. & Paredes, Diego (2016). Pharmaceutical and personal care products in domestic wastewater and their removal in anaerobic treatment systems: septic tank–up flow anaerobic filter. *Ingeniería E Investigación*. 36(1), 70-78.

Presencia de productos farmacéuticos y de cuidado personal en aguas residuales domésticas y su eliminación en sistemas de tratamiento anaerobios: tanque séptico – filtro anaerobio de flujo ascendente.

2.1. Introducción

El capítulo describe los resultados de los atributos de la tecnología analítica (SPE/GC-MS) utilizada, así como la cualificación y cuantificación los compuestos que llegan a la PTAR existente.

El papel del medicamento en la salud es importante, pero es apenas uno de los muchos determinantes de la salud humana. La automedicación, la prescripción inadecuada, los errores en los tratamientos, son también aspectos que influyen en la calidad de vida.

En Colombia estos problemas están presentes todo el tiempo y obedecen a la práctica común de la venta de medicamentos sin prescripción médica, la falta de formación para el personal de venta, y las prácticas comerciales de la industria (OMS, 2008). Esta situación ha incrementado el consumo de medicamentos, y cuando ya no son necesarios se deben eliminar.

Existen más de 3,000 sustancias diferentes que se utilizan como medicamentos, incluyendo analgésicos, antibióticos, anticonceptivos, betabloqueadores, reguladores de

lípidos, tranquilizantes y medicamentos para la impotencia (Ternes, Joss, & Siegrist, 2004). Igualmente, también están presentes miles de compuestos químicos en los productos para la piel, cuidado del cabello y los dientes, en jabones y bloqueadores solares (Daughton & Ternes, 1999). Algunos autores han sugerido que están disponibles comercialmente en todo el mundo hasta 6 millones de productos farmacéuticos y de cuidado personal (PFCPs) y el uso de productos farmacéuticos aumenta entre un 3 y un 4% por año (Daughton, 2004).

En la actualidad, los PFCPs han generado preocupación a la comunidad científica, por el posible impacto ambiental de estos compuestos, ya que este diverso grupo de sustancias químicas es utilizado todos los días en la medicina humana y veterinaria, en la agricultura y en el cuidado cosmético (Ávila et al., 2015); los cuales se incluyen en la categoría de contaminantes emergentes (CE), que han estado presentes en nuestras vidas desde hace décadas, pero sólo hace unos pocos años se ha confirmado su presencia en la naturaleza, en particular en ambientes acuáticos (Moreno-González et al., 2014).

Algunas de las fuentes de CE son las aguas residuales de los hospitales, la agricultura, las actividades industriales y domésticas. Los CE pueden ingresar al ambiente a través de la red de alcantarillado, por residuos generados durante el baño (Daughton & Ternes, 1999), también por excreción del metabolismo humano incompleto o por mala disposición de PFCPs al medio ambiente acuático (Kümmerer, 2009). Una vez liberados en el medio ambiente muchos de estos compuestos persisten en las plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR) y son transportados a lugares alejados de la fuente (Walters, McClellan, & Halden, 2010).

Los fármacos entran con el agua residual y pueden quedar adsorbidos en los lodos generados en el tratamiento de las aguas residuales, con lo cual se presenta un cambio de estado del contaminante de la fase líquida hacia la fase sólida, pero no una degradación (Gartiser, Urich, Alexy, & Kümmerer, 2007). Estudios llevados a cabo en

América del Norte han demostrado que estos contaminantes están presentes en el 80% de los ríos en los Estados Unidos y también se han encontrado en agua potable en las ciudades, además se ha sugerido la existencia de daños ecológicos que los PFCs pueden causar (US-EPA, 2014b).

Los medicamentos de mayor consumo son generalmente los analgésicos, debido a su propósito de calmantes para el dolor. Este tipo de productos farmacéuticos se clasifican en narcóticos, analgésicos no narcóticos y antiinflamatorios no esteroideos (AINE). Los narcóticos incluyen codeína, metadona, morfina y oxicodona; los analgésicos no narcóticos más utilizados son el paracetamol y la aspirina; y los AINE más reconocidos son diclofenaco, fenoprofeno, ketoprofeno, ácido mefenámico, indometacina, naproxeno e ibuprofeno (Niemuth & Klaper, 2015). Muchos de estos compuestos han sido evaluados con el fin de encontrar las rutas de exposición en agua y el suelo, y también el riesgo que representan sobre el medio ambiente (Miege, Choubert, Ribeiro, Eusebe, & Coquery, 2009).

Los almizcles sintéticos son productos químicos utilizados para la fabricación de perfumes, fijadores de fragancias en jabón, productos de limpieza para el hogar, detergente, suavizante de ropa, champú, lociones para el afeitado e incluso herbicidas (Gatermann, Hühnerfuss, Rimkus, Wolf, & Franke, 1995; Nair et al., 1986) con una tasa alta de consumo en todo el mundo (Osemwengie, Gerstenberger, Osemwengie, & Gerstenberger, 2004). Se han encontrado presentes en el medio ambiente debido a su agudo grado de utilización y la liberación continua (Rimkus, Rimkus, & Wolf, 1994). Debido a su estructura química y las propiedades fisicoquímicas, estos compuestos tienen un alto potencial de bioconcentración y bioacumulación en el suelo y el tejido adiposo de los organismos acuáticos (Daughton & Ternes, 1999).

Los almizcles policíclicos tales como celestolida (ABDI), galaxolida (HHCB) y tonalida (AHTN) son usados en mayores cantidades que los almizcles nitrogenados; traseolide (ATII), phantolide (AHMI) y cashmeran (DPMI), que se emplean con menor frecuencia

(Daughton & Ternes, 1999). En general, el consumo casi universal de este tipo de productos se traduce en una entrada constante a plantas de tratamiento de aguas residuales y para el medio ambiente.

La cafeína se consume en grandes cantidades en las bebidas y en menor proporción en forma de analgésico; sin embargo, su presencia se ha detectado en diferentes tipos de agua, las aguas residuales (Matamoros, García, et al., 2008; Paxéus, 1996); las aguas superficiales (Franke, Hildebrandt, Schwarzbauer, Link, & Francke, 1995; Gardinali & Zhao, 2002; Huerta-Fontela, Galceran, & Ventura, 2008; Metcalfe et al., 2003), aguas marinas (Comeau, Surette, Brun, & Losier, 2008; Weigel, Kuhlmann, & Hühnerfuss, 2002) y en el agua subterránea (Teijon, Candela, Tamoh, Molina-Díaz, & Fernández-Alba, 2010). A pesar de esto, la investigación sobre la distribución de la cafeína en el medio acuático solo se inició hace algunos años, y se ha encontrado en bajas concentraciones en el orden de ng/L a mg/L.

En este estudio se evaluaron los hábitos de consumo y la eliminación de los PFCPs, en una zona semiurbana (La Florida) situado aguas arriba del sistema de suministro de agua de la ciudad de Pereira (Colombia); al mismo tiempo, se evaluó cómo estos compuestos pueden ser eliminados de las aguas residuales, a través de un sistema de tratamiento compuesto por un tanque séptico seguido de un filtro anaeróbico.

Debido a la innovación que este tema representa para Colombia, hasta la fecha, este tipo de estudios no han sido reportados. Es necesario caracterizar la población con énfasis en las variables socioeconómicas, la afiliación al sistema de salud, las características de saneamiento de los hogares y los hábitos de consumo de PFCPs, con el fin de evaluar, en una fase posterior, su presencia en aguas residuales y su eliminación en la PTAR del corregimiento.

2.2. Metodología

2.2.1. Hábitos de consumo de medicamentos y productos de cuidado personal.

Se realizó un estudio descriptivo transversal a través de un censo poblacional en el corregimiento La Florida, ubicado en la cuenca media del río Otún, donde se entrevistó un miembro del hogar (n = 173 hogares), con preguntas relacionadas a las características generales de la hábitos de consumo de PFCs, condiciones de saneamiento básico, salud e higiene. Tras el consentimiento verbal informado, los participantes respondieron una encuesta adaptada de López, Vacca, Rodríguez, Orozco, & Holguín, (2007) a través de una aplicación móvil (Memento Base de datos Pro), con el fin de capturar los datos de campo la y georeferenciación en línea. La aplicación fue desarrollada por El Centro de Sistematización Ambiental S.A.S, Colombia. El procesamiento y análisis descriptivo de los datos se llevó a cabo utilizando el software de IBM SPSS (versión 20) y la construcción de gráficos se realizó a través de Excel 2010.

2.2.2. Colección de las muestras

Para determinar la reducción de las concentraciones de los compuestos estudiados en las aguas residuales. Se tomaron muestras de las aguas residuales de La PTAR La Florida, que se encuentra en las coordenadas 4 ° 45 '36.64" Norte y 75° 36' 37.52 " Oeste, cerca del río Otún y aguas arriba del sistema de abasto del acueducto de la ciudad de Pereira. La PTAR tiene un caudal medio de 2.98 L/s y recibe un tratamiento primario por un tanque séptico y uno secundario en un filtro anaerobio de flujo ascendente FAFA. Todo tratamiento del sistema tiene un tiempo de retención hidráulica de 15 h, lo que sugiere que el sistema es de sobrecarga. Se recogió un total de 4 L de muestra en envases de vidrio de color ámbar. Todas las muestras se tomaron compuestas a un tiempo de 6 h. Las muestras se almacenaron en hielo a 4 °C en el laboratorio y se procesaron en un tiempo máximo entre 7 y 14 días, en el laboratorio de Cromatografía y Espectrometría de Masas en la Universidad Industrial de Santander. Las aguas residuales también se analizaron para determinar los parámetros orgánicos comunes como DQO, DBO₅ y SST como indicadores complementarios, con el fin de reconocer la

eficiencia de la planta de tratamiento en la eliminación de los PFCs.

2.2.3. Productos químicos y reactivos

Todos los materiales farmacéuticos de referencia (Ibuprofeno, naproxeno, diclofenaco, aspirina y ketoprofeno), estimulantes (cafeína), y productos de cuidado personal (galaxolide, tonalida, dihidrojasmonato de metilo) fueron adquiridos de Sigma-Aldrich, (Steinheim, Germany).

2.2.4. Extracción en fase sólida (SPE)

El procedimiento de extracción en fase sólida (SPE) fue adaptado del método descrito por (Matamoros & Bayona, 2006), todas las muestras de aguas residuales en afluentes y efluentes se filtraron a través de filtros de vidrio de 0.45 μm , de 47 mm y después se acidificaron a pH 2 con ácido clorhídrico concentrado. Se percoló un volumen de muestra de 500 mL a través de un cartucho de SPE polimérico, relleno con 150 mg de Strata X de Phenomenex (Torrance, CA) acondicionado previamente con 5 mL de n-hexano, 5 mL de acetato de etilo, 10 mL de metanol y 10 mL de agua MilliQ (pH 2). La velocidad de flujo se ajustó aproximadamente a 10 mL/min. A partir de este momento, los cartuchos se dejaron secar; finalmente, los analitos se eluyeron con 5 mL de acetato de etilo. El extracto se evaporó a sequedad bajo una corriente suave de nitrógeno, y se reconstituyó en 175 μL de metanol.

2.2.5. Análisis por Cromatografía de Gases y Espectrometría de Masas

En consecuencia con la baja concentración de PFCs, generalmente encontrados a nivel de trazas en el medio ambiente, su alta polaridad, la inestabilidad térmica, y también su interacción con matrices acuosas complejas, son obligatorios los protocolos analíticos fiables y precisos para caracterizar estos compuestos. El uso de sistemas de Cromatografía de Gases (GC) o de Cromatografía Líquida de Alta Eficiencia (CLAE),

acoplados con diferentes detectores ha sido la mejor opción. La espectrometría de masas (MS) presenta una alta selectividad, especificidad y sensibilidad; esta es la razón por la cual el acople GC-MS y LC-MS se ha convertido en una herramienta indispensable para la investigación de este tipo de compuestos en matrices ambientales (Hao, Zhao, & Yang, 2007).

El análisis fue adaptado a partir del método reportado en Matamoros & Bayona, (2005), se analizaron los extractos resultantes de la SPE, usando un equipo de Cromatografía Gases AT 6890 Series Plus (*Agilent Technologies*, Palo Alto, California, USA). Acoplado a un detector selectivo de masas operado en monitoreo selectivo de iones (SIM) (MSD 5975 *InertXL* *Agilent Technologies*, Palo Alto, California, USA). Columna capilar MX-5 (5 % fenil, 95 % de dimetil-polisiloxano) (30 m x 0.25 mm ID, 0.25 μ m de espesor de fase); gas portador, He (1.0 mL/ min); volumen de inyección, 2 μ L; modo de inyección, sin división de flujo. La metilación del grupo carboxilo se llevó a cabo en línea en un inyector de GC en caliente mediante la adición de 10 μ L de solución de TMSH (0.25 mol / L en metanol) a una muestra de 50 μ L antes de la inyección.

En el modo de SIM se seleccionan los siguientes iones: ibuprofeno éster metílico 161/162/177/220; naproxeno metil éster 170/185/186/244; éster metílico de diclofenaco, 214/216/242/309; éster metílico de ketoprofeno, 191/209/210/268; galaxolide, 213/243/244/258; tonalida, 201/243/244/258; cafeína, 82/109/165/194; dihidrojasmonato, 83/153/156/226; éster metílico del ácido salicílico, 92/120/121/152.

2.2.6. Análisis estadístico

Los resultados del estudio de eliminación se analizaron con el paquete de la estática IBM SPSS versión 20.

2.3. Resultados y discusión

2.3.1. Caracterización socio-económico de la población

Cada hogar tiene un promedio de 3.4 habitantes, y el rango típico de edad de los miembros comprende edades entre 19 y 59 años con un 54 % de la frecuencia. Los habitantes mayores de 60 años fueron el 20 % de la población, y los niños menores de 2 años eran menos del 3% de la población total analizada. Los niños entre 2 y 12 años de edad fueron representados por aproximadamente el 12 %, así como los adolescentes entre 13 y 18 años.

El 60 % de los residentes se asociaron con el sistema de salud contributivo (personas que pagan por los servicios de salud en el sistema oficial del gobierno Colombiano), mientras que el 37.5 % pertenecen al régimen subsidiado (personas que reciben atención sin pago por parte del Estado). Se encontró que sólo el 2.5 % de los entrevistados carecen de alguna cobertura del sistema de salud.

El 51 % de los hogares reportó un ingreso de entre \$ 190,000 y \$ 600,000, un 36 % entre \$ 616,000 y \$ 1, 232,000, un 2 % entre \$ 1, 232,000 y \$ 1, 848,000, sólo el 3 % tenían un ingreso superior a \$ 1, 848,000 (La tasa de cambio en la fecha de las entrevistas fue de 2000 pesos colombianos por dólar estadounidense). El 8 % de los hogares informaron que se vive con un ingreso inferior a \$ 190,000 (ver **figura 28**). El 33.3 % de los entrevistados declaró que sus ingresos no son suficientes para cubrir sus necesidades básicas, 58.3 % del total declaró que sus ingresos apenas les permite sobrevivir y sólo el 8,3 % afirmó que sus salarios fueron más allá de las necesidades básicas. Cuando se pregunta acerca de la clasificación socioeconómica, se encontró que el 19 % de los hogares se encontraban en los estratos 1 (bajo-bajo), el 76 % se encontraban en los estratos 2 (bajo) y sólo el 5 % de los hogares se clasificaron en los estratos 3 (mediano - bajo).

En cuanto al acceso a los servicios de agua y saneamiento, el 98 % de los hogares entrevistados constató que obtenían el agua del sistema de acueducto local, sólo el 2 %

era suministrado por una fuente natural de agua. El 83 % de las propiedades descargan sus aguas residuales en el sistema de alcantarillado y el 12 % lo trata a través de una planta de tratamiento descentralizada de manera individual (55 % de estos hogares sabe cómo realizar el mantenimiento de sus sistemas, mientras que el 45 % restante no sabe cómo hacerlo); sólo el 5 % de los hogares descarga directamente los efluentes a una fuente de superficie y sobre el suelo. El 91 % de los hogares confirmó que entregan los residuos sólidos a un vehículo de recogida

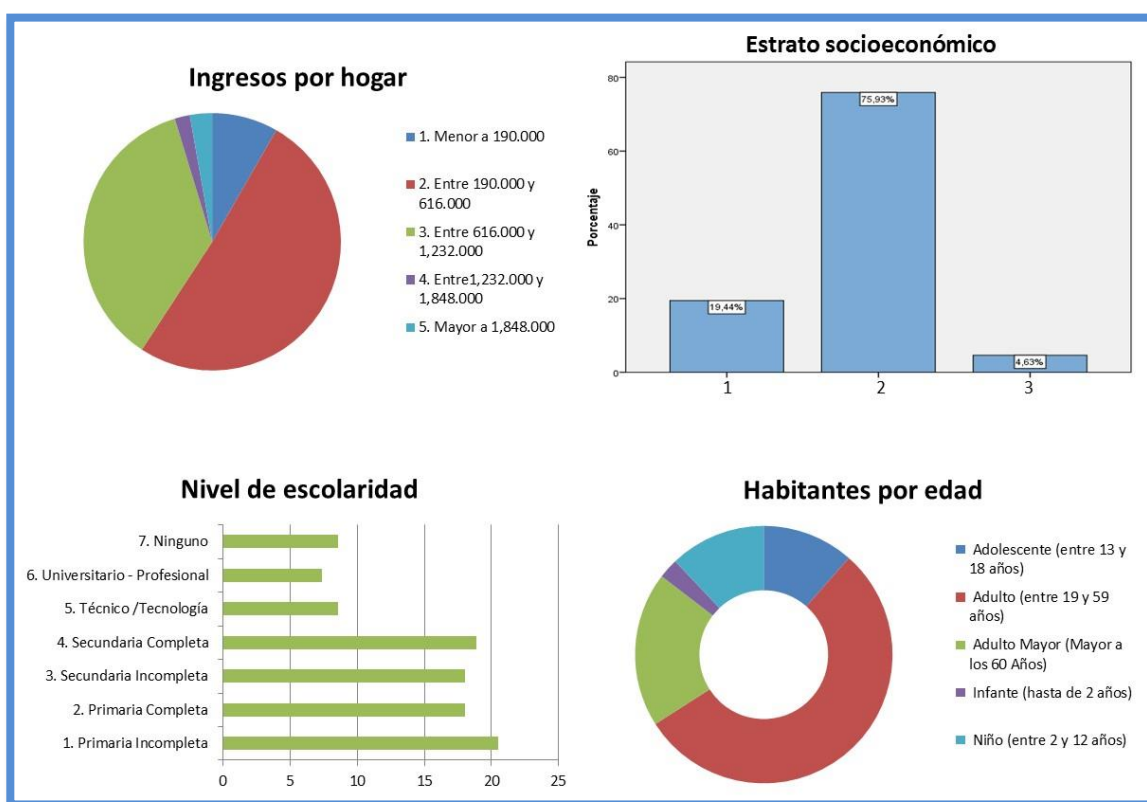


Figura 28. Características socioeconómicas, población La Florida.

La Florida es caracterizada como una comunidad semiurbana con una gran cantidad de población que pertenece a un bajo estrato socio-económico, posee buenos índices de saneamiento básico, una alta tasa de afiliación al sistema de salud, y un bajo nivel de educación.

2.3.2. Hábitos de consumo de medicamentos y productos de uso personal

2.3.2.1. Consumo de medicamentos:

En cuanto a los hábitos de salud, el 79 % de los habitantes de los hogares encuestados consumen medicamentos, mientras que el 21 % indicó que no lo hace. Los hábitos de consumo se dividen en partes iguales (50 %) entre los que tienen un uso diario y los que sólo los utilizan cuando se presentan los síntomas. Entre los criterios utilizados para comprar una medicina, la prescripción médica es frecuente (69 %), seguido por la automedicación (27 %), y se mezcla con receta -automedicación (4 %). En cuanto a la orientación del consumo, el 79 % de las personas consultadas declaró que el médico les da una prescripción, el 13 % se orienta por las sugerencias de la familia y el 8 % por el farmacéutico, los amigos o la publicidad.

En su mayoría se reportó el acetaminofén (**figura 29**) (fármaco con propiedades analgésicas) como medicamento más popular con un 27 % de frecuencia en las respuestas, se destacaron también los analgésicos de venta sin prescripción médica como la aspirina (6.5 %), el ibuprofeno (4.5 %), el naproxeno (2.4 %) y diclofenaco (2.4 %) que junto al acetaminofén están catalogados como fármacos antiinflamatorios no esteroideos (AINEs).

El consumo del amlodipino (5 %), enalapril (7 %), losartán (11 %) están indicados para el tratamiento de la hipertensión arterial, la levotiroxina (medicamento formulado para el hipertiroidismo) se reportó consumida por el 3 % de los encuestados. El consumo de lobastatina (10 %) es usada para disminuir el colesterol, la furosemida (3 %), y la hidroclorotiazida (7 %) son medicamentos consumidos como diuréticos. También se reportó el consumo de la insulina (2 %) al igual que la metformina (5 %) que fueron reportados por los encuestados, como un medicamento que se suministra a personas

con diabetes. Finalmente se reportó el noxpirin por el 3 % de los encuestados para el tratamiento de los síntomas de la gripa.

Las personas entrevistadas reportaron en total el uso de 37 medicamentos: 1. acetaminofén (paracetamol), 2. aspirina® (acetil salicílico ácido), 3. alapril® (halazepam), 4. alercet® (cetirizina), 5. amiodarona, 6. amlodipina, 7. amoxicilina, 8. astonin® (fludrocortisona), 9. atorvastatina, 10. ipratropio bromuro, 11. buscapina® (paracetamol y escopolamina), 12. calcio, 13. cefalexina, 14. descongel gripa® (paracetamol fenilefrina), 15. diclofenaco, 16. isosorbide dinitrato, 17. dolex gripa® (acetaminofén, fenilefrina), 18. furosemida, 19. glibenclamida, 20. hidroclorotazida, 21. hidrocortisona, 22. ibuprofeno, 23. insulina, 24. ketoprofeno, 25. metformina, 26. metoprolol, 27. naproxeno, 28, metformina, 29. nifedipina, 30. noraver® (ibuprofeno, fenilefrina, levocetirizina), 31. noxpirin® (paracetamol, fenilefrina y cetirizina), 32. piroxicam, 33. prednisolona, 34. robitusin® (dextrometorfan hidrobromuro), 35. solbutanol, 36. solución salina, y 37. tiroxina.

Todos ellos fueron reportados para dosificaciones diferentes, variando según cada medicina, por ejemplo, el acetaminofén es suministrado vía oral en todos los casos, en dosis desde 250 mg a 500 mg., una, dos o tres veces al día, generalmente durante periodos cortos, mientras que las medicinas para el tratamiento de la presión arterial varían entre 20 mg y 150 mg. en una o dos dosis al día en tratamientos de por vida, al igual que los tratamientos para la diabetes y los riñones. Los medicamentos para los síntomas de la gripa como noxpirin, dolex gripa y descongel tienen tratamientos de hasta tres días, al igual que el jarabe Robitusin para tratar la tos.

Los tratamientos de antibióticos con amoxicilina se reportaron en dosis de 500 mg. tres veces al día por periodos de una semana. En general el modo de ingestión más común fue vía oral, y el menos común la inyección reportado solo para insulina y diclofenaco. Los AINEs se reportan como ocasionales y su tratamiento depende de la respuesta del paciente.

Una vez que los tratamientos médicos están terminados, es muy común que las personas eliminen de los medicamentos sobrantes. La mayoría de ellos (59 %) arroja los productos con los residuos sólidos domésticos, mientras que el 9.3 % de ellos es dispuesto a través de la unidad sanitaria. El 17 % de las personas regala los medicamentos a otras personas, y el restante 15 % informó de llevarlos a una farmacia para su eliminación apropiada y controlada. Esta información hace suponer que al menos 37 principios farmacéuticos activos diferentes (aparte de sus metabolitos de degradación), se incorporan en el agua residual doméstica debido a la utilización de los medicamentos. En la actualidad, los compuestos mencionados no son monitoreados en Colombia, tampoco hay leyes en el país para supervisarlos y controlarlos.

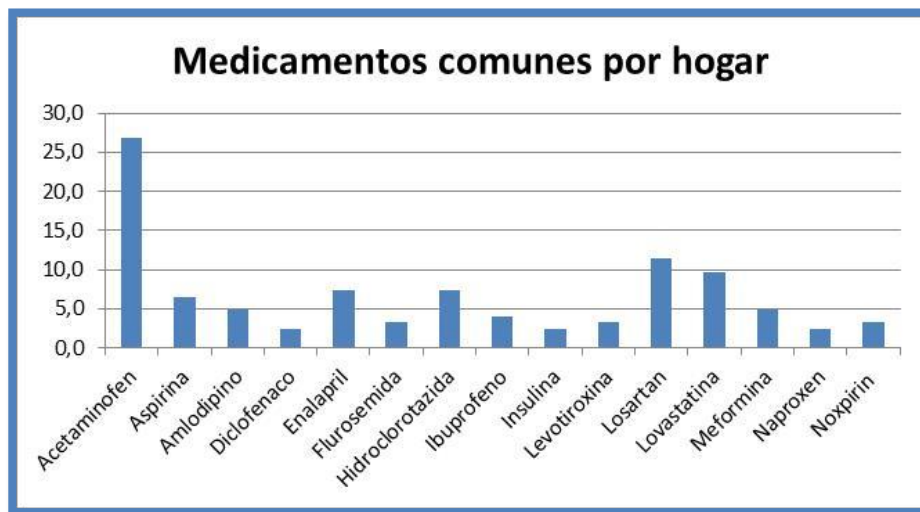


Figura 29. Medicamentos consumidos comúnmente en el hogar. Fuente: autor

De acuerdo a los datos, no hubo diferencia entre los ingresos y el tipo de medicamentos que se consumen, ni ninguna correlación entre las características de consumo por grupo familiar y los ingresos reportados en este estudio de caso.

2.3.2.2. Consumo de Productos de cuidado personal

Los productos cosméticos, se definen como: “toda sustancia o mezcla destinada a ser puesta en contacto con las partes superficiales del cuerpo humano (epidermis, sistema piloso y capilar, uñas, labios y órganos genitales externos) o con los dientes y las mucosas bucales, con el fin exclusivo o principal de limpiarlos, perfumarlos, modificar su aspecto, protegerlos, mantenerlos en buen estado o corregir los olores corporales”. Dentro de este grupo de sustancias ampliamente usadas se encuentran hidratantes de la piel, perfumes, lápices labiales, esmaltes de uñas, preparaciones de maquillaje, jabones, champús, acondicionadores, tintes para el cabello y desodorantes, sustancias que se utilice como un componente de un producto cosmético (DOEU, 2009).

La información colectada en la encuesta poblacional acerca del uso de productos de uso personal, reportó el uso diario de espuma para afeitar, crema dental, champú, jabón, desodorante, acondicionador para el cabello, enjuague bucal, crema para el cuerpo, y colonia o perfume. Todos ellos tiene una frecuencia de compra mensual (ver **tabla 5**).

Tabla 5. Información de frecuencia consumo, compra y tamaño de productos farmacéuticos y de cuidado personal. Fuente: autor.

Producto	Tamaño	Frecuencia de uso	Contaminante emergente
Crema Dental	125 mL.	Diario (93.1 %)	Laurilsulfato sódico, triclosán.
Enjuague Bucal	250 mL.	Diario (57.4 %)	Clorexidina los tensioactivos tipo nonilfenol.
Jabón De Tocador	120 g.	Diario (98.2 %)	Surfactantes anionicos y bactericidas triclosán, triclocarbán, triclorocarbamida y cloroxilenol, etilendiamino tetraacetato tetrasódico (EDTA).
Champú	500 mL.	Diario (52.8 %)	Sales de amonio cuaternario y biocidas como la metilisotiazolinona.

Producto	Tamaño	Frecuencia de uso	Contaminante emergente
Acondicionador	500 mL	Diario (22.2 %)	Sales de amonio cuaternarias, metilisotiazolinona, xilensulfonatos, metilcloroisotiazolinonas.
Desodorante	150 mL	Diario (92.59 %)	Tetraclorohidroxiglicinato de aluminio, el triclosán, el ciclohexeno carboxaldehido y el butil hidroxil tolueno (BHT).
Crema Corporal	2 *125 mL	Diario (78.7 %)	BHT, metil parabeno y propil parabeno, fenoxi etanol, octasulfato de aluminio.
Perfume	100 mL.	Diario (68.8 %)	Almizcle de xileno y almizcle cetona, almizcle abelmosco, almizcle muscado y tibetano, celestolide, galaxolida y tonalida. También se reporta en la formulación la presencia de traselolide, phantolide, y cashmeran.
Tinte De Cabello	60 mL.	Mensual (43.4 %)	Fenil metil pirazolona, sales de amonio cuaternarias, 2 metil resorcinol, metil parabeno, resorcinol.
Espuma De Afeitarse	No valido	Semanal (24.8 %)	Metilparabeno de sodio, Trietilendiamina, triclosán.

Finalmente se seleccionó un grupo representativo de los analitos, que se utilizó en la investigación, de acuerdo con el presupuesto y las posibilidades analíticas. Los farmacéuticos seleccionados fueron (Ibuprofeno, naproxeno, diclofenaco, aspirina, ketoprofeno) y los productos de uso personal (galaxolida, tonalida, metil dihidrojasmonato).

2.3.3. PFCEPs presentes en las aguas residuales

Con base en la información obtenida de las encuestas y en diferentes estudios que informan de la presencia de PFCEPs en las aguas residuales, se decidió evaluar los

productos relacionados en la **Tabla 7** y su posible eliminación de las aguas residuales en el sistema de tratamiento de la zona rural de La Florida (Pereira). Los medicamentos evaluados son productos de libre venta y comúnmente utilizados por la población evaluada. Por otro lado, la selección de los compuestos derivados de productos de cuidado personal es debido a su presencia en elementos de uso diario reportados por personas.

Los PFCs medidos presentaron concentraciones a nivel de trazas (mg/L) en el afluente y el efluente de los sistemas de tratamiento (**Tabla 6**), lo cual ha sido comúnmente reportado para este tipo de microcontaminantes orgánicos existentes en las aguas residuales (Verlicchi et al., 2012). Las concentraciones descritas están en una amplia gama de valores debido al consumo de variedad de los productos y su grado de metabolismo humano y ambiental (Miege et al., 2009).

En esta investigación todas las repeticiones del análisis tuvieron desviación estándar media \leq de 10 %. Las recuperaciones variaron entre 70 % y 120 %. Todos los estándares muestran un rango lineal de 1 ng / L hasta 5000 ng / L. El coeficiente de determinación (R^2) fue \geq 0,980 utilizando 5 niveles de concentración ($n = 5$). El límite de cuantificación (LOQ) fue de 0.1 ng / L a 25 ng / L, como la cantidad de compuestos que responden a la señal de relación señal / ruido de 10 en el intervalo lineal de la curva de calibración utilizando agua efluente enriquecida. La estructura química de los compuestos estudiados, ordenada por tiempo de retención cromatográfica (t_R), se muestra en la **figura 10** y los comportamientos cromatográficos basados en iones de diagnóstico se muestran en la **tabla 2**.

Los compuestos que presentan concentraciones medias más altas en el sistema de tratamiento son diclofenaco (21.6 $\mu\text{g/L}$), metil-dihidrojasmonato (15.7 $\mu\text{g/L}$) y galaxolida (16.0 $\mu\text{g/L}$). El grupo restante de compuestos señaladas presenta concentraciones por debajo de 6 $\mu\text{g/L}$. Para todos los PFCs evaluados, los rendimientos de eliminación se pueden estimar bajas. La comparación de afluente y concentraciones de efluentes se

puede apreciar en la **Figura 30**, las tasas de eliminación están por debajo de 50 % para los compuestos tales como metil-dihidrojasmonato, diclofenaco y galaxolida y por debajo del 15 % de la aspirina, naproxeno y tonalida y no hay remoción de la cafeína, el ibuprofeno y el ketoprofeno. Este hecho está de acuerdo con la información reportada por otros autores en que los sistemas de tratamiento convencionales no tienen una gran capacidad de eliminación de este tipo de contaminantes emergentes (Dordio et al., 2010; Suárez, Carballa, Omil, & Lema, 2008).

Tabla 6. Afluentes y efluentes de PFCPs evaluados.

Parámetro	Afluente			Efluente		
	Max.	Min	media	Max.	Min.	Media
Aspirina (µg/L)	5.5	3.9	4.3	4.8	3.9	4.1
Cafeina (µg/L)	11.1	0.1	5.5	15.2	1.0	8.1
Cis-MDJM (µg/L)	31.8	4.7	15.7	11.5	7.4	9.1
Diclofenaco (µg/L)	78.7	1.1	21.6	13.6	1.1	5.3
Galaxolida (µg/L)	39.2	5.7	16.0	17.6	0.1	7.2
Ibuprofeno (µg/L)	0.7	0.1	0.3	2.1	0.1	0.9
Ketoprofeno (µg/L)	1.7	0.8	1.3	2.4	0.8	1.5
Naproxeno (µg/L)	2.0	0.4	1.1	4.8	0.9	2.3
Tonalida (µg/L)	6.3	2.2	3.4	6.6	2.2	3.4

Es difícil decir que las eficiencias reportadas son típicas para el sistema de evaluación, ya que los resultados de diferentes investigaciones muestran una gran variación en los porcentajes de eliminación de los sistemas de tratamiento convencionales. Esta incertidumbre se atribuye a la variabilidad en la tasa de consumo de PFCPs, el metabolismo de los consumidores, las tasas de generación de aguas residuales, la persistencia en el medio ambiente de dichas sustancias, y la eficacia en los procesos de tratamiento (Guasch, Ginebreda, Geiszinger, & Agbo, 2012; Petrovic et al., 2009).

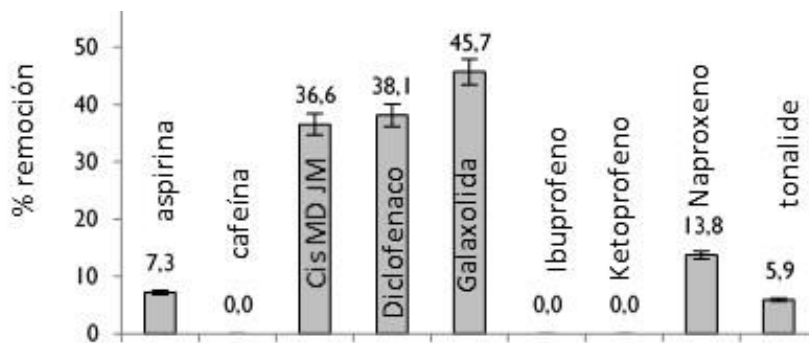


Figura 30. Eficiencia de la eliminación de PFCP (nivel de error = 5 %). Fuente: GIAS

Las concentraciones de galaxolida y tonalida están cerca de los valores medios reportados por (Luo et al., 2014), que informan la degradación biológica de galaxolida y tonalida entre 15 % y 30 %. Las bajas tasas de depuración de ibuprofeno y el naproxeno pueden ser atribuidas presuntamente a su baja adsorción de partículas en el lodo de las unidades de tratamiento primario. En cuanto al ketoprofeno y el diclofenaco, los valores de remoción tan bajos, pueden ser debidos a las características de estructura de los compuestos con anillos aromáticos en el ketoprofeno y el átomo de cloro en el diclofenaco, que los convierte en compuestos recalcitrantes (Llorens, Matamoros, Domingo, Bayona, & García, 2009) y por lo tanto de difícil eliminación. La cafeína se informó comúnmente como el PFCPs más abundante en las aguas residuales, alcanzando eficiencias de remoción superiores al 80 %; sin embargo, para el caso evaluado, no se alcanzó ninguna depuración en el sistema.

Varios autores coinciden en que los principales mecanismos de eliminación de PFCPs en los sistemas de tratamiento de agua son la biodegradación, adsorción en medios de filtrado (material particulado), filtración en raíces, oxidación química y la volatilización (Guerra, Kim, Shah, Alae, & Smyth, 2014; Miege et al., 2009); estos mecanismos pueden ser favorecidos o no por las condiciones de funcionamiento de cada sistema y las características de las aguas residuales a tratar. Esta es la razón por la que es difícil confirmar la persistencia de cada componente en el sistema de tratamiento estudiado y

se sugiere llevar a cabo más investigaciones que permiten identificar las posibles rutas y mecanismos de eliminación que participan en este tipo de sistema de tratamiento.

Las depuraciones encontradas en esta investigación no son sorprendentes si se considera que el sistema de tratamiento biológico evaluado (ST-FAFA) está diseñado para la remoción de los parámetros convencionales tales como DBO₅, DQO y SST, cuyas concentraciones presentes oscilan en el rango de mg/L (Patiño, Díaz, & Ordóñez, 2014; Ratola, Cincinelli, Alves, & Katsoyiannis, 2012), pero no para la eliminación de microcontaminantes orgánicos y sus metabolitos (Igos et al., 2012). Las plantas de tratamiento de aguas residuales se consideran, de hecho, como un punto de retención y posterior liberación de PFCPs para el medio ambiente (Wang et al., 2015; Guasch et al., 2012), debido a que las propiedades físicas y químicas de los PFCPs (solubilidad, volatilidad, capacidad de adsorción, capacidad de absorción, la biodegradabilidad, la polaridad y estabilidad) varían considerablemente en las aguas residuales y dependen de las condiciones operativas de los sistemas de tratamiento (Luo et al., 2014; Verlicchi et al., 2012).

Los parámetros de materia orgánica que se utilizan para evaluar la operación de sistemas de tratamiento de aguas residuales, la configuración del tanque séptico y unidades de filtración anaeróbicas en esta investigación muestra una eficiencia de eliminación superior al 50 % para los COT, DBO y SST, como se presenta en la **tabla 7**. Estos datos representan una baja eficiencia en este tipo de sistemas de tratamiento ya que el porcentaje típico para la eliminación de materia orgánica en esta combinación de unidades se reportó entre el 80 y el 90 % (Sperling, 2012).

De acuerdo con los resultados encontrados en este estudio, se comprueba la descarga de PFCPs en el río Otún, a partir del agua residual tratada en PTAR La Florida; sin embargo, es necesario resaltar que estos contaminantes, a pesar de la importancia actual en todo el mundo, todavía no están considerados como compuestos prioritarios para su evaluación en el marco normativo vigente en Colombia. En este sentido, no hay

que descartar la necesidad de seguir investigando sobre estos restos de contaminantes emergentes y las posibles alternativas tecnológicas que pueden ser implementadas para su eliminación en las aguas residuales.

Tabla 7. Cargas orgánicas y eliminación de la eficiencia. Fuente: GIAS

Parametro	Cargas orgánicas		% eficiencia ST-FAFA
	Aflente del tanque séptico	Efluente del filtro anaerobio	
DBO (kg/d)	56.7	28.3	50.09
DQO (kg/d)	27.4	11.9	56.80
SST (kg/d)	25.2	10.4	58.71

2.4. Conclusiones

En la zona rural de La Florida se reconoce que el uso de los medicamentos y productos de cuidado personal no solo se debe a la prescripción médica, sino también a la automedicación, que fomenta el uso indiscriminado de estos productos. Como consecuencia de ello, y debido a la falta de seguimiento de PFCPs en las descargas de aguas residuales domésticas, existe la incertidumbre sobre el efecto de los componentes activos que no se absorben en el cuerpo humano y posteriormente son descargados a las fuentes de agua residual.

Los medicamentos consumidos por las personas en la zona de estudio, se utilizan principalmente como antiinflamatorios, analgésicos, para el control de la presión arterial, como diuréticos, los tratamientos de control de colesterol y diabetes. Se encontró que alrededor de 37 principios farmacéuticos activos y sus metabolitos de degradación se pueden incorporar en los sistemas de alcantarillado doméstico que alimentan el tratamiento anaeróbico del sistema utilizado en el área de estudio.

Todos los productos de cuidado personal analizados y sus principios activos se definen como contaminantes emergentes. El volumen de compra y la frecuencia de uso, hacen que sus concentraciones en los efluentes sean constantes en el tiempo, causando un riesgo de contaminación ambiental que debe ser estudiado en detalle. Incluso la persistencia y el riesgo para el sistema de suministro de agua de la ciudad de Pereira, que se ubica aguas abajo de la PTAR estudiada.

Los PFCs de las aguas residuales se encontraron en intervalos de concentración típicos de ppb y ppm; sin embargo, su reducción a través del sistema ST-FAFA no mostró ser muy significativa para la mayoría de los contaminantes emergentes evaluados, principalmente para la cafeína, el ibuprofeno y ketoprofeno, que son medicamentos con uso común debido a su amplia utilidad y facilidad de acceso. Los compuestos con una mayor depuración en el sistema de tratamiento fueron metil-dihidrojasmonato, diclofenaco y galaxolide, sin embargo fueron ≤ 50 %. Este estudio podría ser complementado por modificación de las condiciones de operación de la PTAR, que muestra la remoción de materia orgánica entre el 50 % y el 60 %, demostrando la necesidad de extender el tiempo de retención hidráulica de cada unidad de tratamiento, para permitir un mejor ambiente que facilite los procesos biológicos que se producen dentro de los reactores y tal vez contribuyan a mejorar los mecanismos de eliminación PFCs.

Para el año 2016 en Colombia, el seguimiento de este tipo de compuestos es escaso y no hay regulaciones sobre este tipo de descargas; por lo tanto, se sugiere que los investigadores nacionales inviertan esfuerzos para evaluar, nuevos sistemas de depuración que permiten la eliminación de estas sustancias que están llegando a los efluentes domésticos e industriales, y que, indirectamente, se pueden pasar a los sistemas de abastecimiento de agua potable. Al mismo tiempo, se deben hacer campañas continuas de monitoreo para permitir un control adecuado sobre los vertidos contaminantes de PFCs en los sistemas de abastecimiento de agua de la ciudad de Pereira.

CAPITULO 3

Remoción de productos farmacéuticos y de cuidado personal (PFCPs) presentes en aguas residuales domésticas, mediante humedales construidos a gran escala en Pereira, Colombia.

3.1. Introducción

En la actualidad existen cada vez hay más problemas relacionados acceso al agua, incluyendo la escasez, la contaminación y la degradación de los recursos hídricos en todo el mundo. Además, la situación se está agravando, debido a los efectos combinados del daño ambiental y el aumento de la población, especialmente en los países en desarrollo (Vymazal, 2011; Wu et al., 2014).

La presencia de contaminantes emergentes (CE) en aguas es un problema potencialmente importante con consecuencias que aún no se entienden completamente (Daughton, 2005). Los nuevos contaminantes son un grupo relativamente nuevo y amplio de compuestos no regulados como los productos farmacéuticos y de cuidado personal (PFCPs), plastificantes, agentes tensioactivos, y herbicidas cuya ecotoxicología y efectos son relativamente desconocidos (Murray et al., 2010). Además, la tendencia hacia el envejecimiento continuo de la población y la mejora de la calidad de vida en todo el mundo significa que el consumo de CE va a aumentar en los próximos años (van der Aa, Kommer, van Montfoort, & Versteegh, 2011).

Los PFCPs poseen estructuras químicas diversas y complejas, a pesar de que sus concentraciones en cuerpos de agua son relativamente bajas, su uso generalizado, la liberación continua, la persistencia en el ecosistema y el aumento de evidencia sobre su ecotoxicidad, preocupa cada día más a la comunidad científica (Buser, Poiger, & Müller,

1999). Algunos estudios demuestran que en contacto con especies acuáticas pueden causar toxicidad, mortalidad, pérdida de peso, atrofia, el deterioro del sistema inmune, hepatotoxicidad, alteraciones reproductivas, defectos de nacimiento, cambios de comportamiento, y carcinogenicidad (Neff, 1979; Nimrod & Benson, 1996; Sanderson & Giesy, 1998; Valdés, 2009).

Las plantas de tratamiento de aguas residuales municipales (PTAR) generalmente no están diseñadas para eliminar PFCEs, ya que, estos se encuentran en matrices ambientales acuosas en el rango de las partes por millón (ppm) o de las partes por billón (ppb), y cuentan con propiedades químicas y físicas que varían mucho, como la solubilidad, volatilidad, capacidad de absorción, capacidad de adsorción, biodegradabilidad, polaridad y la estabilidad en diferentes compartimientos ambientales (Le-Minh, Khan, Drewes, & Stuetz, 2010; Ziylan & Ince, 2011), con evidentes repercusiones sobre su comportamiento en las PTAR y en consecuencia, sus eficiencias de remoción. Debido a que algunos compuestos farmacéuticos no son completamente eliminados por el tratamiento convencional de aguas residuales, se consideran contaminantes ubicuos y persistentes en las aguas receptoras en todo el mundo (Ellis, 2006).

Los humedales construidos (CWS) son sistemas diseñados y construidos para el tratamiento de aguas residuales, imitando los sistemas de humedales naturales. En las últimas décadas, los CWS han demostrado ser eficaces para el tratamiento de los contaminantes convencionales en una variedad de aguas residuales como las aguas residuales domésticas, las aguas residuales agrícolas, efluentes industriales, drenajes de minas, lixiviados, aguas subterráneas contaminadas, y la escorrentía urbana (Choudhary, Kumar, & Sharma, 2011; Cooper et al., 1996; Davies et al., 2008; García et al., 2010; Kadlec & Wallace, 2008; Stottmeister et al., 2003; Sundaravadivel & Vigneswaran, 2001; Vymazal, 2009). Sin embargo, los CWS para el tratamiento de contaminantes farmacéuticos en las aguas residuales, no han sido ampliamente estudiados y se considera realmente un campo novedoso. La viabilidad de los humedales

construidos para eliminar productos farmacéuticos en las aguas residuales requiere más estudios para la comprensión global de las eficiencias de remoción, los mecanismos de eliminación, las influencias de diseño y los factores ambientales y los riesgos de toxicidad (Li et al., 2014). Se necesita seguir investigando la influencia de diferentes parámetros de funcionamiento sobre la capacidad de remoción de contaminantes, ya que los CWS son críticamente dependientes de los parámetros de operación como la profundidad del agua, el tiempo de retención hidráulica, tipo de alimentación, el diseño de las configuraciones, etc, lo que resulta en variaciones entre los diferentes estudios (Dietrich & Hitzfeld, 2004; Kadlec & Wallace, 2008; Wu et al., 2014).

Adicionalmente, la comprensión de los procesos de degradación es compleja y presenta una amplia variedad de vías para la eliminación de CE, así como diferentes procesos como la sedimentación, filtración, precipitación, volatilización, adsorción en planta y sustrato, la absorción de la planta, además de diversos procesos microbianos que son influenciados directa o indirectamente por condiciones ambientales como la temperatura, la disponibilidad de oxígeno disuelto, fuentes de carbono orgánico, estrategias de operación, el pH y condiciones redox en CWS (Calheiros et al., 2012; Chen et al., 2011; Meng, Pei, Hu, Shao, & Li, 2014; Saeed & Sun, 2012). Las investigaciones que se han llevado a cabo para examinar la eficacia y la fiabilidad de los CWS en la eliminación de CE, se han llevado principalmente en plantas piloto (Hijosa, Matamoros, Martín-Villacorta, Bécares, & Bayona, 2010), actuando principalmente como un tratamiento secundario (Hijosa et al., 2011; Matamoros & Bayona, 2005) y en muy pocos casos como una etapa de tratamiento terciario (Hijosa, Matamoros, Martín-Villacorta, et al., 2010; Llorens et al., 2009). Se incluyen investigaciones en humedales de flujo libre, como lagunas anaerobias facultativas o estanques (Matamoros, Caselles-Osorio, et al., 2008; Llorens et al., 2009).

Otros investigadores reportan estudios de remoción de CE con sistemas de CWS de flujo horizontal subsuperficial (Hijosa et al., 2011), de flujo vertical (Matamoros, Arias, Brix, & Bayona, 2007) y sistemas híbridos (Conkle et al., 2008; Hijosa, Matamoros, Martín-

Villacorta, et al., 2010; Matamoros, Caselles-Osorio, et al., 2008), también se ha reportado la influencia del modo de alimentación (por lotes o continuo) y la carga hidráulica sobre la tasa sobre la eliminación de CE seleccionados en camas a nivel de microcosmos (Zhang et al., 2012). Se han reportado experimentos a gran escala para la eliminación de 73 productos farmacéuticos (Verlicchi et al., 2013).

Hijosa et al., (2012) reportan la influencia de la variación interanual sobre la eliminación de los diversos CE en diferentes tipos de CWS. Se obtiene también indagación sobre los aspectos relevantes sobre la presencia o no de plantas para explicar los cambios en la eficiencia de remoción (Reyes et al., 2012).

El objetivo de este trabajo fue evaluar la eficiencia de eliminación de productos farmacéuticos (ibuprofeno, naproxeno, diclofenaco, aspirina, y el ketoprofeno), estimulantes (cafeína) y productos de cuidado personal (galaxolide, tonalida y dihidrojasmonato metilo). Por medio de nueve sistemas de CWS adecuados en la PTAR de La Florida, Pereira, Colombia, mediante las jornadas de muestreo realizadas durante un periodo de 4 meses iniciando en enero del 2015.

3.2. Metodología

3.2.1. Descripción de las unidades experimentales

La PTAR La Florida, se encuentra en las coordenadas 4 ° 45 '36.64" Norte y 75° 36' 37.52 " Oeste, cerca del río Otún y aguas arriba del sistema de abasto del acueducto en la ciudad de Pereira. El estudio se realizó entre el mes de enero y el mes de abril del año 2015.

El caudal promedio de tratamiento de aguas residuales del sistema es de 2.97 L / s y recibe un tratamiento primario por un tanque séptico y un tratamiento secundario en un

filtro anaerobio de flujo ascendente. Todo el tratamiento tiene un tiempo de retención hidráulica total de 15 h.

Se adecuaron las unidades diseñadas a la salida del sistema anteriormente mencionado, que cuentan con un área superficial de 45.36 m² (12.60 m de largo * 3.60 m de ancho) y una profundidad media de 0.89 m.

Los CWS denominados H1 a H6, corresponden a combinaciones de diferentes factores, tipo de flujo (vertical- horizontal) y tipo de plantación (*C. haspan*, papiro; *H. psittacorum*, heliconia; y no plantado).

Humedal 1: Flujo Vertical-Heliconia	(VF SSF- <i>H. psittacorum</i>)
Humedal 2: Flujo Horizontal-Heliconia	(HF SSF- <i>H. psittacorum</i>)
Humedal 3: Flujo Vertical-Sin Plantación	(VF SSF- NP)*
Humedal 4: Flujo Horizontal-Sin Plantación	(HF SSF- NP)*
Humedal 5: Flujo Vertical-Papiro	(VF- <i>C. haspan</i>)
Humedal 6: Flujo Horizontal-Papiro.	(HF SSF- <i>C. haspan</i>)
Humedal 7: Humedal Híbrido	(FWS-HF SSF- <i>Gynerium sagittatum</i>)- FWS-HF SSF- <i>Gynerium sagittatum</i>)

*Los tratamientos se realizaron por duplicado para un total de nueve sistemas.

El humedal clasificado como H7 con un área (94.32 m²), tiene configuración híbrido de flujo superficial libre- flujo horizontal, plantado con caña brava *Gynerium sagittatum* (ver **figura 30**).

Todos los sistemas tuvieron como soporte grava, canto rodado de \varnothing 2.54 cm para el medio de soporte y de \varnothing 5.08 cm para la zona de alimentación y de evacuación del sistema. El tiempo de retención hidráulica para los CWS osciló entre 15.97 h y 21.67 h.

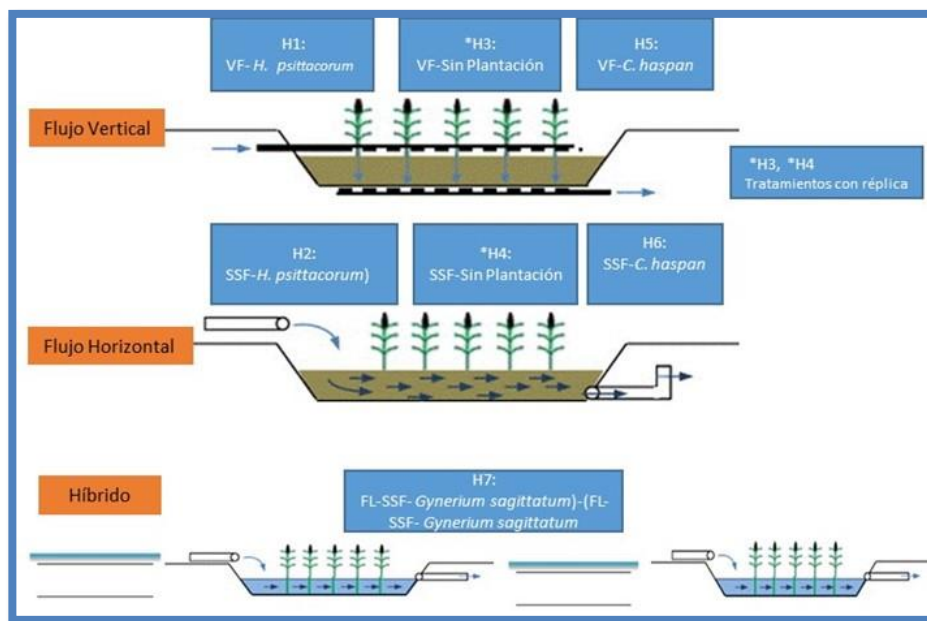


Figura 31. Configuración del experimento. Adaptado de (Verlicchi & Zambello, 2014)
 Todos los sistemas fueron acoplados como sistema de tratamiento terciario en la planta de tratamiento La Florida, Pereira, Colombia.

3.2.2. Colección de las muestras

Para ambos sitios, afluente y efluente de los CWS se recogió un total de 4 L en envases de vidrio de color ámbar. Todas las muestras se tomaron cada semana de forma compuesta a un tiempo de 8 horas. Las muestras se almacenaron en hielo en el laboratorio y se procesaron en un tiempo máximo de 7 a 14 días. Todas las muestras se ajustaron a pH < 2 mediante la adición de ácido clorhídrico concentrado, inmediatamente después de ingresar al laboratorio.

3.2.3. Parámetros de calidad del agua

Los parámetros de calidad del agua (DBO₅ y SST) se determinaron utilizando métodos estándar (APHA-AWWA-WPCF, 2001). La DBO₅ se analizó siguiendo el método 5210B

(5 días de prueba de DBO) y los SST fueron analizados empleando el método 2450D.

3.2.4. Productos químicos y reactivos

Todos los materiales farmacéuticos de referencia (ibuprofeno, naproxeno, diclofenaco, aspirina, y ketoprofeno), estimulantes (cafeína) y productos de cuidado personal (galaxolida, tonalida, dihidrojasmonato de metilo) fueron adquiridos de (Dr. *Ehrenstorfer Gmb*; Augsburg, Deutschland).

3.2.5. Extracción en fase sólida (SPE)

El procedimiento de extracción en fase sólida (SPE) fue adaptado del método descrito por Matamoros & Bayona, (2006), todas las muestras de aguas residuales influentes y efluentes, se filtraron a través de filtro de vidrio 0.45 μm y después se acidificó a pH 2 con ácido clorhídrico concentrado. Un volumen de muestra de 500 mL se percoló a través de un cartucho de SPE polimérico relleno con 150 mg de Strata X de Phenomenex (Torrance, CA) acondicionado previamente con 5 mL de n-hexano, 5 mL de acetato de etilo, 10 mL de metanol y 10 mL de agua MilliQ (pH 2). La velocidad de flujo se ajustó aproximadamente a 10 mL/min. A partir de este momento, los cartuchos se dejaron secar; finalmente, los analitos se eluyeron con 5 mL de acetato de etilo. El extracto se evaporó a sequedad bajo una corriente suave de nitrógeno y se reconstituyó en 175 μL de metanol.

3.2.6. Análisis por Cromatografía de Gases y Espectrometría de Masas

El análisis fue adaptado a partir del método reportado por Matamoros, García, et al., (2008), se analizaron los extractos resultantes de la SPE, usando un equipo de Cromatografía Gases AT 6890 Series Plus (*Agilent Technologies*, Palo Alto, California, USA.). Acoplado a un detector selectivo de masas operado en monitoreo selectivo de iones (SIM) (MSD 5975 *InertXL* *Agilent Technologies*, Palo Alto, California, USA). La

columna capilar fue MX-5 (5 % fenil, 95 % de dimetil-polisiloxano) (30 m x 0.25 mm ID, 0.25 μ m de espesor de fase); gas portador, He (1.0 mL/ min); volumen de inyección, 2 μ L; modo de inyección, sin división de flujo. La metilación del grupo carboxilo se llevó a cabo en línea en un inyector de GC caliente mediante la adición de 10 μ L de solución de TMSH (0.25 mol / L en metanol) a una muestra de 50 μ L antes de la inyección. En el modo de SIM se seleccionan los siguientes iones: ibuprofeno éster metílico 161/162/177/220; naproxeno metil éster 170/185/186/244; éster metílico de diclofenaco, 214/216/242/309; éster metílico de ketoprofeno, 191/209/210/268; galaxolide, 213/243/244/258; tonalida, 201/243/244/258; cafeína, 82/109/165/194; dihidrojasmonato, 83/153/156/226; éster metílico del ácido salicílico, 92/120/121/152.

3.2.7. Análisis estadístico

Los resultados experimentales fueron evaluados estadísticamente mediante el programa IBM SPSS version 20.

En los parámetros de tendencia central como la media y la mediana y en las observaciones realizadas sobre los gráficos de caja y sesgo, se buscó detectar la simetría de los datos y la presencia de datos atípicos, se incluyó además una prueba de normalidad de Shapiro Wilk. La comparación entre los sistemas se analizó mediante la prueba de Mann-Whitney no paramétrica. El uso de dendrogramas como análisis complementario a la aproximación descriptiva, pretendió hacer una clasificación en grupos de las variables dependientes o respuestas en cuanto a su cercanía o similaridad.

De manera complementaria se procedió a realizar pruebas de normalidad, homocedasticidad e independencia para validar la aplicación de técnicas ANOVA, que permitieron de manera más específica y cuantitativa comparar las variables respuesta o dependientes (porcentaje de Remoción) de los diferentes subgrupos formados en los niveles de cada factor.

Se determinaron algunas ecuaciones de regresión, previa validación de pruebas tanto en variables independientes, como en variables dependientes, lo que permitió obtener un modelo, cuya finalidad fue encontrar una mejor explicación en el comportamiento de las variables de respuesta.

3.3. Resultados y discusión

3.3.1. Comportamiento parámetros medidos *In Situ*

3.3.1.1. Tiempo de retención hidráulico

El tiempo de retención hidráulico para los CWS osciló entre 15.97 h y 16.7 h, que es relativamente corto en comparación de otros sistemas que pueden ser de días hasta meses. El efecto del tiempo de retención hidráulico (TRH) sobre los rendimientos de eliminación de algunos PFCs se ha estudiado por Bernhard, Müller, & Knepper, (2006) quienes encontraron tres situaciones diferentes: (a) para compuestos con una alta eficiencia de eliminación y alta velocidad de degradación como el ibuprofeno, naproxeno, ácido salicílico, paracetamol y enalapril; no existe relación positiva a mayor TRH (b) para compuestos con poca o ninguna eliminación y baja degradación como la carbamazepina, los TRH no influyen en la eliminación del compuesto; (c) para la eliminación y la degradación compuestos con tiempos de vida medio largos el TRH parece jugar un papel preponderante, ya que sus rendimientos de eliminación fueron mayores al aumentar TRH (incluyendo la famotidina, ranitidina).

Gros, Petrović, Ginebreda, & Barceló, (2010) concluyen que las sustancias biodegradables tienen unos bajos coeficientes de distribución entre los lodos y las aguas, que corresponde a una baja tendencia para adsorberse sobre lodos del sistema, están más influenciados por el TRH.

3.3.1.2. Caudal

El caudal promedio de alimentación para cada unidad evaluada fue de 0.28 L/s y el caudal promedio en los efluentes estuvo entre 0.13 L/s y 0.30 L/s. Las pérdidas de agua oscilaron entre el 7 % y el 53 %, dichas pérdidas de agua en humedales construidos, se produce principalmente por los efectos combinados de la evaporación del agua abierta y la evapotranspiración impulsada por la acción del sol, debido a condiciones particulares de clima y tipo de plantas presentes en los humedales.

3.3.1.3. Temperatura

Los registros de temperaturas se encontraron entre 21 °C y 22 °C en afluentes y efluentes. Hijosa, Matamoros, Martín-Villacorta, et al., (2010) observaron correlaciones lineales significativas entre las altas temperaturas y la eliminación de algunos PPCP como la cafeína, el naproxeno, ácido salicílico, dihidrojasmonato de metilo, galaxólida y tonalida. Posiblemente debido a las mayores tasas de biodegradación, volatilización y la fotodegradación. El metabolismo microbiano depende de la temperatura. Los microorganismos que viven en CWS por lo general llegan a su actividad óptima a temperaturas cálidas (15-25°C), especialmente los nitrificantes y bacterias proteolíticas (Truu, Juhanson, & Truu, 2009). Por otro lado, los procesos abióticos como adsorción son también dependientes de la temperatura, ya que son procesos exotérmicos, por lo tanto son favorecidos por las bajas temperaturas, lo cual no sería una variable notable en la zona de estudio.

3.3.1.4. pH

Los valores de pH reportados para afluentes y efluentes a los sistemas evaluados, presentaron baja variabilidad, encontrándose entre 6.66 y 7.01. Valores óptimos para el desarrollo de plantas y comunidades microbianas (Wu et al., 2014). Para los compuestos ionizables, tales como naproxeno, los efectos de pKa (con valor de 4.15) y del pH son

más importantes que la lipofilidad. En general, con pH ácido se favorece la disociación molecular, que conduce a la reducción en bioacumulación sobre las plantas, debido a que la carga negativa de los aniones conduce a la repulsión de la biomembrana cargada negativamente (Trapp, 2009).

El pH de los materiales de sustrato podría desempeñar un papel importante en la capacidad de adsorción del sustrato (Vasudevan, Bruland, Torrance, Upchurch, & MacKay, 2009). Hussain & Prasher, (2011) también concluyeron que la pequeña gama de valores de pH encontrados generalmente en los CWS (6.8 - 8.0), hace difícil verificar una correlación entre el pH y porcentaje de eliminación de PFCPs.

3.3.1.5. Conductividad eléctrica

La conductividad eléctrica se encontró siempre cercana a 400 $\mu\text{s}/\text{cm}$, valores considerados bajos para aguas residuales domésticas, las bajas concentraciones de sales son un buen indicador del funcionamiento de humedales, porque altas concentraciones, afectan negativamente los procesos biológicos en los sistemas de tratamiento de aguas residuales, aunque cabe recordar que los humedales construidos no son eficientes en la remoción de sales (Wu et al., 2014). La alta conductividad afectó negativamente la eliminación de galaxolida y tonalida pero se correlacionó positivamente con ketoprofeno y la eliminación de la DQO. Sin embargo las razones y significado de estos fenómenos todavía no se han explicado (Hijosa et al., 2011).

3.3.2. Remoción carga orgánica superficial.

En la **tabla 8** las celdas resaltadas en verde , muestran para todos los humedales y en las diferentes variables de porcentaje de remoción, el comportamiento frente a la normalidad, es notorio como las variables de porcentaje de remoción tipo fisicoquímicas, presentan en su mayoría un comportamiento normal ($p\text{-valores} > 0.05$), con excepción solamente de los humedales 5 y 7 y solamente para el porcentaje de remoción de SST.

Los mejores rendimientos para la remoción de materia orgánica expresada en términos de DQO, DBO₅, SST y NT, se presentaron en el humedal 3 resaltado con celda amarilla (Flujo Vertical-Sin Plantación), mientras el humedal 5 (Flujo Vertical-Papiro) presenta las remociones más bajas, como se puede observar los mayores rendimientos en la remoción de DQO proporcionan mayores eficiencias en la eliminación de NT, pero la diferencia entre las configuraciones de los humedales y la presencia de plantas juegan un papel importante en el rendimiento de la eliminación de nitrógeno (Saeed & Sun, 2012).

Las remociones de SST no tuvieron una tendencia marcada, pero las más bajas remociones son para humedal 5 (Flujo Vertical-Papiro), respecto a los demás sistemas. La remoción de SST en humedales construidos involucra procesos biológicos, químicos y físicos a través de rutas coexistentes. Estos procesos dependerán exclusivamente de los parámetros ambientales y operacionales (Saeed & Sun, 2012).

La **figura 32** contiene los gráficos que complementan las observaciones descriptivas en las variables de tipo fisicoquímico, donde se aprecia en general una alta dispersión de los datos que componen cada grupo y cada variable dependiente en su correspondiente factor. No es notoria la influencia de los factores evaluados sobre las respuestas de remoción fisicoquímica. Sin embargo es notorio que las medianas de la variable de porcentaje de remoción nitrógeno amoniacal, son en general más bajas y dispersas que las demás variables fisicoquímicas en cada uno de los factores.

3.3.3. Remoción de PFCPs

Para las variables tipo PFCPs, el comportamiento de la normalidad en los 7 tipos humedales no es tan contundente, aunque un poco más del 50 % de las pruebas corresponden a p-valores > 0.05 y en particular la galaxolida, tonalida y ketoprofeno poseen comportamientos normales.

A partir de los resultados de carga de CE presentados en la **tabla 6**, se procedió a realizar los cálculos de remoción en los sistemas Los PFCPs, parecen tener en promedio una mejor remoción que los contaminantes tipo fisicoquímicos y en particular la aspirina y el tonalida muestran promedios más altos dentro del grupo de los PFCPs.

Tabla 8. Porcentaje de remoción variables fisicoquímicas. Con p-valor prueba de normalidad. No se rechaza normalidad si p-valor >0,05

HUMEDAL	DQO		DBO		SST		N_Amoniacal	
	Media	P-Valor Prueba Normalidad Shapiro Wilk	Media	P-Valor Prueba Normalidad Shapiro Wilk	Media	P-Valor Prueba Normalidad Shapiro Wilk	Media	P-Valor Prueba Normalidad Shapiro Wilk
1	47.8	0.077	58.8	0.085	64.8	0.466	35.0	0.108
2	73.2	0.268	76.3	0.376	78.9	0.170	37.3	0.195
3	74.8	0.900	79.3	0.740	71.3	0.840	48.7	0.741
4	70.5	0.431	73.1	0.659	83.9	0.158	37.4	0.786
5	44.6	0.355	55.5	0.616	23.2	0.000	32.6	0.588
6	71.7	0.211	76.7	0.120	82.7	0.780	44.4	0.683
7	65.9	0.534	72.9	0.122	75.2	0.006	36.6	0.236

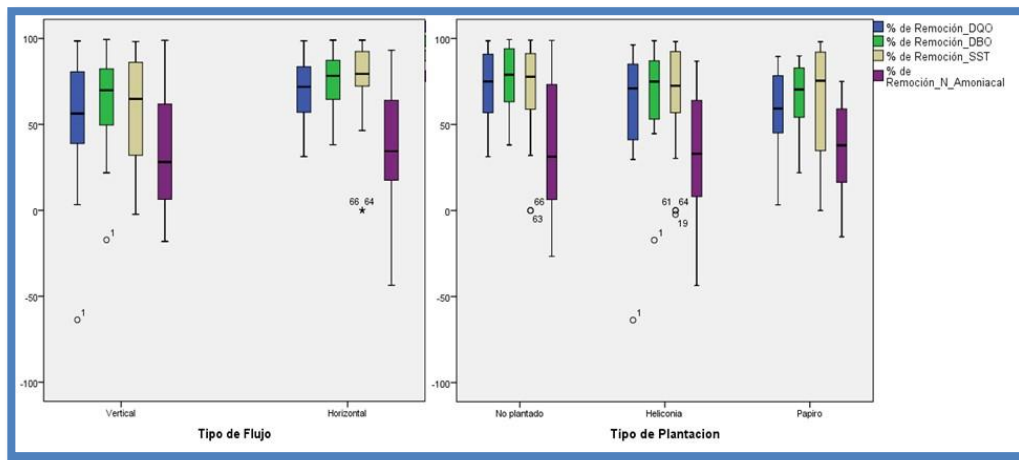


Figura 32. Gráficos de cajas del porcentaje de variables de remoción de las variables *in situ*. Fuente: auto

La eliminación de ácido acetilsalicílico es atribuida principalmente a la degradación por procesos biológicos (Hijosa, Matamoros, Martín-Villacorta, et al., 2010; Zhang et al., 2012) reportan que en verano este compuesto presenta eficiencias de remoción entre el 84 % y 89 %, siendo fácilmente degradable en todas las configuraciones de humedales evaluadas. Se observa que el humedal 7 tiene un excelente desempeño en la eliminación de la mayoría de los PFCPs (celdas en amarillo). Según la **tabla 9** se puede observar un desempeño mucho más bajo en el humedal 5 celdas en rojo.

Tabla 9. Porcentaje de remoción de productos analizados. Fuente: autor

HUMEDAL	Aspirina	Ibuprofeno	Cafeina	Galaxolida	Tonalida	Naproxeno	Ketoprofeno
	Media	Media	Media	Media	Media	Media	Media
1	73.8	73.3	16.4	62.7	94.5	74.3	72.0
2	80.2	73.1	72.1	79.8	95.6	76.0	63.5
3	87.2	89.7	83.0	80.3	95.0	91.5	90.1
4	90.1	71.3	83.0	76.4	95.1	79.6	74.6
5	85.6	60.8	35.1	64.0	94.1	61.3	59.3
6	89.5	81.9	79.9	75.8	95.0	77.3	73.8
7	89.7	88.0	89.6	79.0	94.4	89.6	92.0

Se han encontrado variables y dependencia de los parámetros de configuración del sistema en la eliminación del naproxeno y del ibuprofeno en CWS, como la profundidad de la matriz de grava (Matamoros & Bayona, 2006; Matamoros & Bayona, 2005) y de tipo de flujo (Matamoros, Arias, Brix, & Bayona, 2009). Sin embargo las eficiencias más altas de remoción (65 % - 96 %) han sido reportadas en los sistemas híbridos, que incluyen diferentes tipos de humedales conectados en serie, en sistemas de estanques (Hijosa, Matamoros, Martín-Villacorta, et al., 2010) y en FWS -CWS trabajando como tratamientos terciarios (Matamoros, García, et al., 2008), los resultados nuestros son completamente similares para el humedal 7, híbrido.

Autores como Matamoros & Salvadó, (2012); Dordio et al., (2010); Zhang et al., (2011), plantean que las remociones del ibuprofeno se ven favorecidas por la presencia de plantas debido a la modificación de los valores redox en las raíces y la propiedad de moverse a través de las membranas celulares y entrar a la corriente de transpiración de la planta.

El ácido salicílico es una sustancia fácilmente degradable en todos los CWS estudiados supera en todos los humedales el 70 % y se destaca el humedal 7, donde se remueve hasta el 90 %. Algunas investigaciones reportadas muestran remociones entre el 35 % a 85 % en invierno, y del 84 % al 89 % en verano. Varios otros estudios informan de altas eficiencias de eliminación de ácido salicílico (77 % - 98 %) en diferentes tipos de CWS (Hijosa, Matamoros, Martín-Villacorta, et al., 2010; Matamoros & Bayona, 2006; Matamoros et al., 2009).

Para la remoción del ibuprofeno se tuvieron remociones cercanas al 90 % en el humedal 7 (hibrido), mientras los peores desempeños se obtuvieron en el humedal 5 (Vertical plantado con papiro), con el 61 % de remoción. Se cree que la biodegradación aeróbica tiene la principal contribución al proceso de degradación microbiana de ibuprofeno (Hijosa, Matamoros, Sidrach-Cardona, et al., 2010; Hijosa, Matamoros, Martín-Villacorta, et al., 2010; Matamoros, García, et al., 2008; Reyes et al., 2012) y el ácido salicílico.

Todos los mecanismos de eliminación indicados anteriormente se infieren de los resultados de los experimentos reportados y no incluyen demostraciones explícitas. Por lo tanto, todavía es difícil de describir los mecanismos de eliminación real (Li et al., 2014).

Una revisión de los gráficos de cajas y sesgo de la **figura 34** permite visualizar la distribución de los datos en cuanto a su mediana, cuartiles inferiores y superiores, al igual que los datos extremos y atípicos. Los gráficos fueron clasificados también por niveles de cada factor.

Para la cafeína se obtuvieron desempeños bajos $\leq 17\%$ para el humedal 1 (vertical plantado con heliconia) y $\leq 35\%$ para el humedal 5 (vertical plantado papiro), mientras para los humedales no plantados 3 (vertical) y 5 (horizontal) y el híbrido 7 se hallan rendimientos de remoción entre el 80% y 90% , para nosotros sugiere una vía de degradación fotoquímica, sin embargo, los reportes de algunos autores sugieren la vía anaeróbica como la más influyente en la degradación de la cafeína (Hijosa et al., 2011; Hijosa, Matamoros, Martín-Villacorta, et al., 2010).

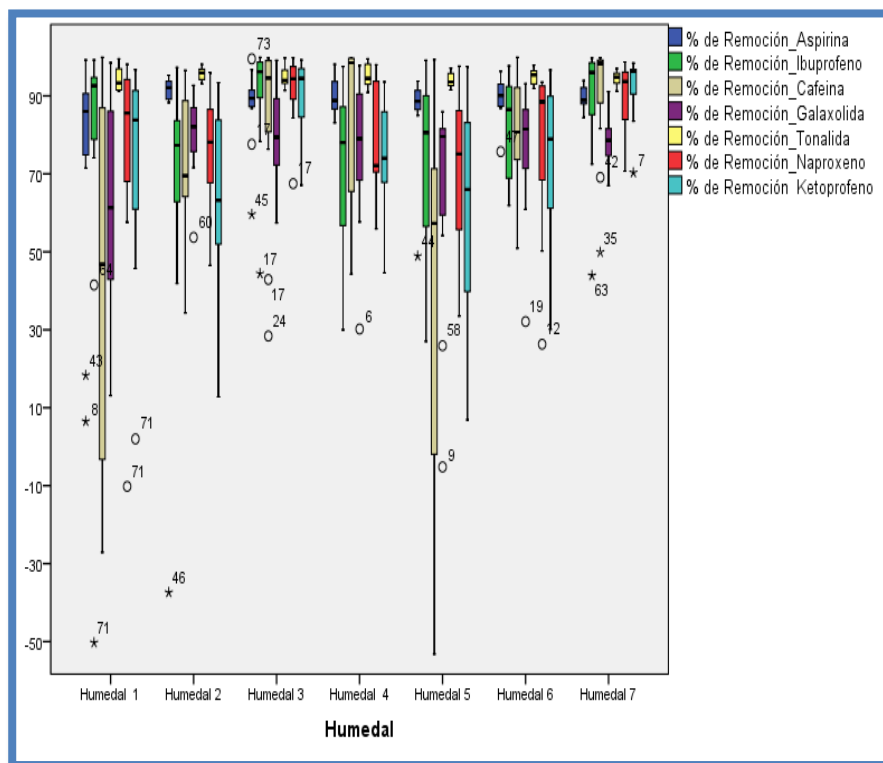


Figura 33. Gráficos de cajas y sesgo el análisis de los 7 humedales. Fuente: autor

La fotodegradación es considerada por varios autores (Cardinal et al., 2014; Reyes et al., 2012; Zhang, Wei, & Zeng, 2013), como el principal mecanismo de eliminación de los compuestos naproxeno, diclofenaco y naproxeno, lo que es coherente para los humedales 3, 4 y 7 donde, dichas eliminaciones pueden obedecer a la exposición al sol que presenta el medio filtrante sin plantas, a la exposición directa de la lámina de agua.

El ketoprofeno, compuesto recalcitrante, presenta eficiencias superiores al 70 % en los humedales 3,4 y 7. Estos resultados son similares a los reportados por (Hijosa, Matamoros, Martín-Villacorta, et al., 2010), quienes reportan remociones superiores al 50 % para ketoprofeno en sistemas no plantados.

3.3.4. Análisis Descriptivo Humedales H1 a H7.

Utilizando la base de datos recolectada y correspondiente a la información de los seis (6) humedales del estudio original, se procedió a utilizar nuevamente técnicas de análisis estadístico descriptivo, buscando obtener una aproximación al comportamiento general de las variables de remoción, pero esta vez considerando los factores tipo de flujo y tipo de plantación (ver **figura 35**) que de alguna manera esquematizan en conjunto los humedales clasificados como H1 a H6.

En la **tabla 10** Se observa en las celdas resaltadas en amarillo que el mejor porcentaje de remoción corresponde a los humedales no plantados.

Tabla 10. Porcentaje de remocion de variables PFCPs. Fuente: autor

FACTOR	Niveles	Aspirin	Ibuprofen	Cafein	Galaxolid	Tonalid	Naproxen	Ketoprofen
		a	o	a	a	a	o	o
		Media	Media	Media	Media	Media	Media	Media
TIPO DE FLUJO	VERTICAL	84.8	74.6	44.8	69.0	94.5	75.7	73.8
	HORIZONTAL	86.6	75.4	78.4	77.4	95.2	77.7	70.7
TIPO DE PLANTACION	NO PLANTADO	88.7	80.5	83.0	78.4	95.1	85.5	82.4
	PAPIRO	80.8	73.2	44.3	71.3	95.0	75.2	67.8
	HELICONIA	87.6	71.3	57.5	69.9	94.5	69.3	66.6

En lo que corresponde a las variables farmacéuticas o PFCPs, presentan también en general, una alta dispersión a lo largo de cada factor, sin embargo, es de resaltar que el porcentaje de remoción de aspirina y de tonalida (ver **figura 34**) presenta un rango de

variación mucho más estrecho que las demás variables, si comparamos en estas variables las distribuciones de la mediana y los cuartiles inferiores y superiores, no obstante que el porcentaje de remoción en aspirina presenta varios valores extremos en los tres factores.

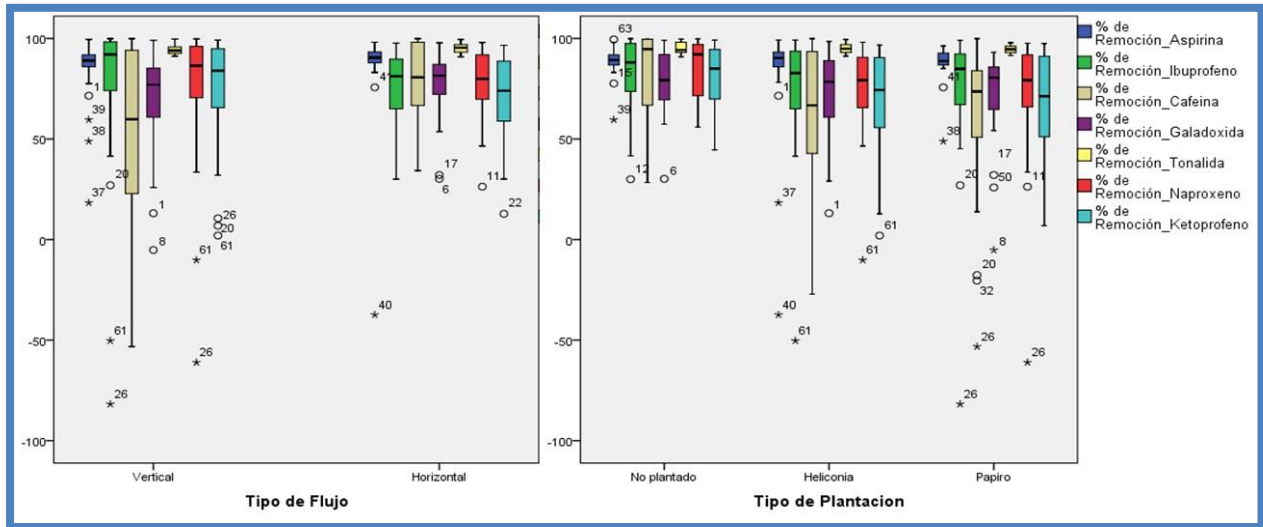


Figura 34. Gráfico de Caja y Sesgo, para el porcentaje de remoción en variables PFCEs- Factores Tipo de Flujo y Tipo de Plantación. Fuente: autor

Es notable en esta investigación que el tipo de flujo no fue tan influyente entre los valores promedio de remoción, mientras que si para el tipo de plantación específicamente el tipo de humedal no plantado. En la **Tabla 10** se observa en las celdas resaltadas en amarillo, los resultados de remoción más altos tiene entre el 80 % y 95 % en todos los casos.

Algunos autores destacan la presencia de macrófitos, porque regulan procesos bióticos que pueden conducir a la eliminación de los contaminantes presentes en las aguas residuales (Hijosa et al., 2011). Estos pueden retirar los PFCEs través de sus raíces. El naproxeno, ibuprofeno, ácido salicílico, dihidrojasmonato de metilo, galaxolida y tonalida fueron especialmente captados por las raíces de los macrófitos estudiados. Predominando la galaxolida y la cafeína en todos los sistemas implantados.

En la remoción de parámetros, físicoquímicos en CWS están fuertemente influenciadas por el tipo de flujo (Matamoros & Bayona, 2006). Los SSF CWS poseen un efecto de adsorción en la zona de rizosfera superior y más superficie de adsorción en comparación con los FWS CWS. Lo que permite variaciones espaciales y temporales de potencial redox, así se presenta un efecto de mejora de la degradación de PFCPs como resultado de la mayor diversidad y mayores actividades de microorganismos.

Así, los resultados del tratamiento de PPCP en SSF CWS presentan un desempeño superior. En un estudio reciente de Hijosa, Matamoros, Martín-Villacorta, et al., (2010) se investigó sobre siete CWS a escala mesocosmos en diferentes configuraciones para eliminar PFCPs e informó que el HFSSF CWS podría eliminar el naproxeno, diclofenaco, carbamazepina, la cafeína y dihidrojasmonato de metilo de manera más eficiente (83 %, 38 %, 40 %, 99 %, y 98 %, respectivamente) que FWS CWS (56 %, 0 %, 24 %, 94 % y 82 %, respectivamente).

Esta investigación sugiere que ambos tipos de flujo a condiciones de gran escala y en condiciones tropicales tienen desempeños adecuados en la remoción de PFCPs. Pero es el de flujo horizontal no plantado, y el híbrido 2 (FWS-HF SSF) los que sugieren el mejor desempeño en la degradación.

Algunas investigaciones muestran por otro lado, que los FWS CWs tienen mejor rendimiento en comparación con el SSF CWS para los productos farmacéuticos que son sensibles a fotodegradación, debido a que el agua es expuesta directamente a la luz solar. Por ejemplo, diclofenaco, que tiene un gran potencial para la fotodegradación, parecía ser eliminado más fácilmente por el FWS CWS (65 %) (Hijosa, Matamoros, Martín-Villacorta, et al., 2010) que por la SSF CWS (< 45 %) (Matamoros & Bayona, 2006)

Para algunos autores los VFSSF CWS tienen un gran potencial de biodegradación de PFCPs en comparación con los HFSSF CWS como resultado de una mejor oxigenación

que puede mejorar la biodegradación microbiana. Matamoros et al., (2007) llevaron a cabo una investigación incluyendo ácido salicílico, ibuprofeno, naproxeno, diclofenaco y la cafeína, se observó en VFSSF CWS (con eficiencias de remoción de 98 %, 99 %, 89 % 73 % y 99 % respectivamente), en comparación con HFSSF CWS (con rendimientos de eliminación de 96 %, 71 %, 85 %, 15 % y 97 %, respectivamente).

En esta investigación el sistema híbrido Humedal 7 Híbrido de flujo libre plantado con caña brava (FWS-SSF- *Gynerium sagittatum*)-(FWS- SSF- *Gynerium sagittatum*) tuvo remociones de la aspirina (89.7 %), ibuprofeno (88.0 %), cafeína (89.6 %), galaxolida (79.0 %), tonalida (94.4 %), naproxeno (89.6 %) y ketoprofeno (92.0 %).

Los sistemas híbridos también son documentados, para diferentes combinaciones de CWS con el fin de explotar las ventajas específicas de los sistemas individuales, como los CWS de una sola etapa no pueden ser capaces de lograr una alta eliminación de PFCPs debido a su incapacidad para proporcionar tanto condiciones aeróbicas y anaeróbicas, al mismo tiempo. Por ejemplo, el diclofenaco, ibuprofeno, ketoprofeno y ácido salicílico mostraron altas eficiencias de eliminación (87 %, 99 %, 81 % y 97 %, respectivamente) en sistemas híbridos que poseen alto potencial redox (Zhang, Gersberg, Ng, & Tan, 2014).

3.3.5. Análisis descriptivo usando clasificación de variables respuesta

Se usó la técnica clasificatoria de grupos, mediante la formación de conglomerados jerárquicos y usando el método de vinculación de distancia al vecino más próximo, apoyados en el programa estadístico SPSS. El objetivo fue constituir grupos afines del porcentaje de remoción de contaminantes por su similaridad en remoción a lo largo de la matriz de observaciones.

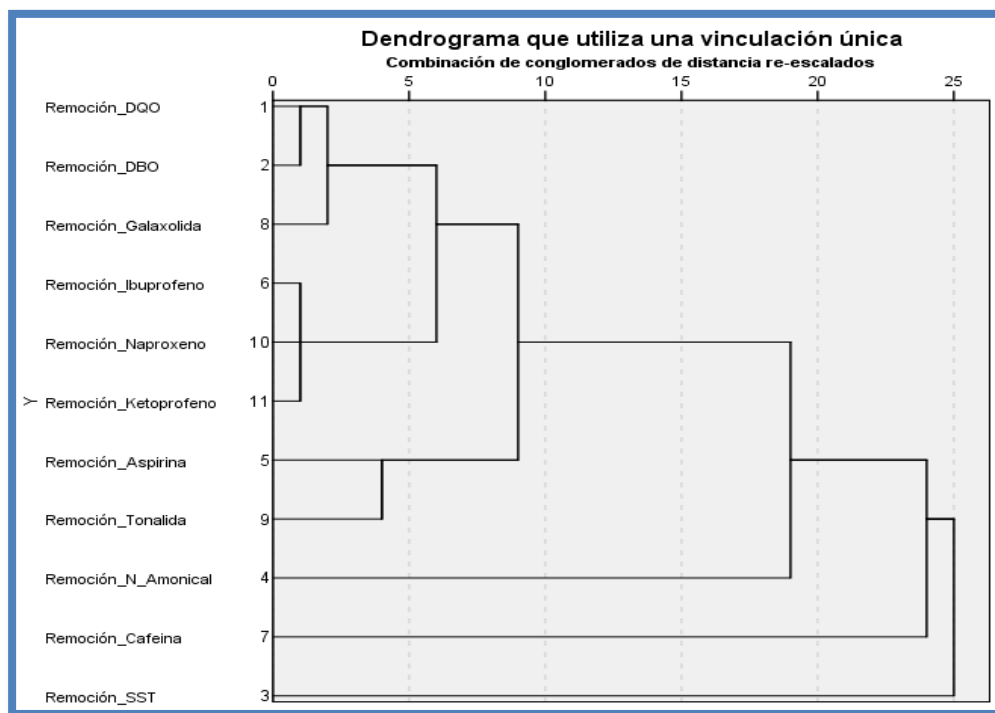


Figura 35. Dendrograma de combinación de conglomerados de distancia re-escalados.
Fuente: autor

En la **figura 35** se observa el resultado de un dendrograma clasificatorio, para todas las variables usadas como respuesta y medidas en el porcentaje de remoción, tanto en contaminantes fisicoquímicos como farmacéuticos o PFCPs.

El dendrograma anterior muestra la manera como se lleva a cabo la conglomeración de las variables dependientes (porcentaje de remoción), hasta formar grupos similares. La clasificación de los grupos de variables se realiza a lo largo del espacio de las observaciones.

Algunos grupos del porcentaje de remoción puede apreciarse, como son los de ibuprofeno, naproxeno y ketoprofeno ; el grupo de la DBO, DQO mas la galaxolida y el grupo de la aspirina y el tonalida, los cuales son formados en las primeras etapas de conglomeración, finalmente y aunque con mayor distancia, se unen a estos grupos los

porcentajes de remoción correspondientes al N-amoniaco; cafeína y los SST. Quizá las afinidades de formación de grupos se relacionen con la similitud en estructura química, lo que permita mecanismos de remoción semejantes.

Hijosa, Matamoros, Martín-Villacorta, et al., (2010) encontraron agrupación de dendrogramas en donde los compuestos se caracterizaron en función de su eliminación en menor o mayor porcentaje, además, en su investigación los PFCPs formaron grupos en función de su naturaleza química. Por lo tanto, fragancias lipófilas (galaxolida y tonalida) aparecieron juntas, mientras que ketoprofeno, diclofenaco, naproxeno e ibuprofeno (analgésicos con una estructura química similar) constituían una categoría clúster. El ácido salicílico y dihidrojasmonato metilo fueron las sustancias degradables más fácilmente, y formaron un grupo aparte. La cafeína, pertenece a un grupo cercano, pero diferente. Por otro lado, la carbamazepina, que no se degrada fácilmente en CWS, se muestra relativamente sola.

Se utilizan análisis de diversos tipos de exploración para revelar patrones de grandes conjuntos de datos (por ejemplo, existencia de agrupaciones o grupos de objetos), pero no explican directamente su ocurrencia. La modelización ambiental, es una nueva posibilidad para la caracterización e interpretación en proceso de humedales construidos (Imfeld et al., 2009)

3.3.6. Aplicación de Técnicas ANOVAS

La siguiente **tabla 11** validó los supuestos de normalidad, homocedasticidad e independencia, en los subgrupos formados por cada nivel de los tres factores característicos de cada humedal, supuestos que deben verificarse a fin de que sean viables las pruebas de comparación entre medias dentro de los subgrupos de cada factor. Es de importancia relevante, el cumplimiento de la independencia, puesto que la prueba F (estadístico que se usa como criterio en las pruebas ANOVAS), es suficientemente robusto ante un incumplimiento o alejamiento de la normalidad e incluso para subgrupos

no homocedásticos, siendo esta última característica (la homocedasticidad), más crítica al comparar grupos de diferentes tamaños.

Las siguientes son las hipótesis que fueron planteadas para la validación de los tres supuestos:

Tabla 11. Hipótesis que fueron planteadas para la validación de los tres supuestos.

Fuente: autor

•Supuestos para Normalidad:		
Ho : Los subgrupos formados por los niveles de cada uno de los factores son homocedásticos dentro de cada factor particular (varianzas iguales)	vs	Ha : Los subgrupos formados por los niveles de cada uno de los factores no son homocedásticos dentro de cada factor particular (varianzas diferentes).
•Supuestos para Homocedasticidad :		
Ho : Los datos son normales para cada uno de los subgrupos formados por los niveles de cada uno de los factores	vs	Ha : Los datos provenientes de los subgrupos de los diferentes niveles de los factores, no son normales
•Supuestos para independencia (Prueba de aleatoriedad) :		
Ho : Los datos son Independientes entre sí (se comportan de manera aleatoria) para cada uno de los subgrupos formados por los niveles de cada uno de los factores	vs	Ha : Los datos no son, independientes (No son aleatorios) para cada uno de los subgrupos formados por los niveles de cada uno de los factores

3.3.7. Tablas Validación de Supuestos ANOVA

Los datos de estudio de la calidad del agua rara vez se encuentran con el supuesto de estadística de normalidad. Por lo tanto, las estadísticas no paramétricas son generalmente recomendadas en la evaluación de significancia de la tendencia en el espacio y/o tiempo. Por otra parte, la evaluación de tendencias a lo largo de los puntos de muestreo y/o tratamientos se puede lograr con La prueba U Mann-Whitney, la prueba de los rangos con signo de Wilcoxon. Un análisis multivariante, será de particular interés en la evaluación de los procesos causales en los humedales mediante la evaluación de tendencias a lo largo de varias variables (Legendre & Legendre, 1998).

Después de la transformación, la normalización o estandarización, los conjuntos de datos son sometidos a exploración por separado o en complementariedad (por ejemplo, análisis de clúster; análisis de componentes principales, PCA; análisis de correspondencias, CA; se utilizan para revelar patrones en grandes conjuntos de datos (por ejemplo, la existencia de clusters o grupos de objetos), pero no explican directamente su ocurrencia.

Las **tablas 12, 13, 14** resumen los estadísticos usados para validar los tres supuestos condicionales de la aplicación de las pruebas ANOVA para comparación de medias.

En amarillo se resaltan aquellos p-valores < 0.05 para la prueba de independencia y que por tanto obligan a aceptar la hipótesis alterna de datos no independientes entre sí.

Es notorio que sólo en algunos casos para tonalida, galaxolida y ketoprofeno los datos cumplieron la prueba de normalidad, es decir, la mayoría de subgrupos están alejados de la normalidad, muy probablemente como consecuencia de los datos extremos mencionados anteriormente, pero también es relevante que mayoría de los subgrupos formados, son homocedásticos dentro de cada factor, excepto los porcentajes de remoción de DBO, DQO y cafeína en el factor tipo de flujo.

Tabla 12. Validación de supuestos, usando el porcentaje de remoción en mediciones fisicoquímicas como variables respuestas. Fuente : autor

Factor	Niveles	DQO			DBO			SST			N-AMONIAL		
		A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C
TIPO DE FLUJO	VERTICAL	0.005	0.005	0.002	0,024	0.005	0.013	0.000	0.291	0.092	0.067	0.727	0,697
	HORIZONTAL	0.507	0.291		0,235	0.996		0.000	0.482		0.349	0.996	
TIPO DE PLANTACION	NO PLANTADO	0.168	0.275	0.450	0,145	0.005	0.630	0.002	0.275	0.353	0.318	0.827	0,272
	PAPIRO	0.028	0.275		0,108	0.275		0.000	0.126		0.102	0.275	
	HELICONIA	0.001	0.126		0,003	0.512		0.002	0.275		0.287	1.000	

A Prueba Normalidad, Shapiro-Wilk
B Prueba independencia. Rachas, estadístico Z bilateral
C Homocedasticidad: Prueba de Levene, basada en la mediana

Tabla 13. Validación de supuestos, usando el porcentaje de remoción en mediciones fisicoquímicas como variables respuestas. Fuente : autor

FACTOR	Niveles	Aspirina			Ibuprofeno			Cafeina			Galaxolida		
		A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C
TIPO DE FLUJO	VERTICAL	0.000	0.033	0.883	0.000	0.291	0.276	0.000	0.034	0.001	0.002	0.291	0.081
	HORIZONTAL	0.000	0.155		0.016	0.013		0.014	0.482		0.001	0.078	
TIPO DE PLANTACION	NO PLANTADO	0.001	0.275	0.250	0.001	0.126	0.080	0.000	0.126	0.154	0.059	0.827	0.640
	PAPIRO	0.000	0.275		0.000	0.016		0.002	0.126		0.000	0.512	
	HELICONIA	0.000	0.512		0.000	0.512		0.000	0.126		0.022	0.126	

A Prueba Normalidad, Shapiro-Wilk
B Prueba Independencia. Rachas, Estadístico Z Bilateral
C Homocedasticidad: Prueba de Levene, basada en la mediana

De lo anterior se concluye que siendo el supuesto de independencia el más crítico para las pruebas ANOVA, sólo algunos cruces de niveles dentro de cada factor son factibles de comparar en cuanto a su media a través esta técnica.

A continuación se muestra la **tabla 16**, matriz que especifica que comparaciones son válidas para efectuar, resaltadas en verde se muestran las comparaciones válidas.

Para los niveles de los factores, en que es viable la comparación de medias mediante anovas, no se aprecia diferencia significativa en el porcentaje remoción en variables fisicoquímicas usadas como respuesta, excepto en la remoción de SST donde hay una diferencia significativa pero solo en lo relativo a tipo de flujo.

Tabla 14. Validación de supuestos usando el porcentaje de remoción en mediciones fisicoquímicas como variables respuestas. Fuente : autor

FACTOR	Niveles	Tonalida			Naproxeno			Ketoprofeno		
		A	B	C	A	B	C	A	B	C
TIPO DE FLUJO	VERTICAL	0.010	0.291	0.584	0.000	0.034	0.290	0.000	0.291	0.425
	HORIZONTAL	0.597	0.727		0.009	0.158		0.020	0.005	
TIPO DE PLANTACION	NO PLANTADO	0.032	0.275	0.360	0.005	0.126	0.211	0.043	0.512	0.058
	PAPIRO	0.234	0.275		0.000	0.126		0.033	0.512	
	HELICONIA	0.379	0.126		0.000	0.512		0.024	0.016	
A Prueba Normalidad, Shapiro-Wilk										
B Prueba Independencia. Rachas, Estadístico Z Bilateral										
C Homocedasticidad: Prueba de Levene, basada en la mediana										

Tabla 15. Pruebas ANOVA válidas para comparación del porcentaje de remoción, entre los niveles dentro de cada factor. Fuente: autor.

Niveles-Comparados	TIPO DE FLUJO		TIPO DE PLANTACION					
	Vertical	Horizontal	No Plantado	Papiro	No Plantado	Heliconia	Papiro	Heliconia
Aspirina	NO		SI		SI		SI	
Ibuprofeno	NO		NO		SI		NO	
Cafeina	NO		SI		SI		SI	
Galaxolida	SI		SI		SI		SI	
Tonalida	SI		SI		SI		SI	
Naproxeno	NO		SI		SI		SI	
ketoprofeno	NO		SI		NO		NO	
DQO	NO		SI		SI		SI	

FACTOR	TIPO DE FLUJO		TIPO DE PLANTACION				
DBO	NO		NO		NO		SI
SST	SI		SI		SI		SI
N-Amonical	SI		SI		SI		SI

A continuación se muestran las tablas de resultados de pruebas ANOVA (ver **tablas 16, 17**)

Tabla 16. Resumen resultados ANOVA, por comparación de niveles en cada factor, porcentaje de remoción en variables fisicoquímicas como respuesta (comparaciones

válidas de acuerdo a supuestos). no se rechaza la hipótesis de igualdad de medias (Ho), si p-valor > 0.05. Se acepta hipótesis de diferencia entre medias (Ha), Si p-valor < 0.05.

FACTOR	Niveles- Comparados	DQO		DBO		SST		N-Amoniaca	
		Estadístico F	P- Valor	Estadístico F	P- Valor	Estadístico F	P- Valor	Estadístico F	P- Valor
Tipo de flujo	VERTICAL	N.A	N.A	N.A	N.A	4.034	0.049	0.012	0.911
	HORIZONTAL								
Tipo de plantación	NO PLANTADO	1.724	0.187	N.A	N.A	1.032	0.362	0.202	0.817
	PAPIRO								
	NO PLANTADO								
	HELICONIA								
	PAPIRO								
	HELICONIA			0.049	0.826				

NA No es aplicable la comparación.

Para el porcentaje de remoción en PFCPs, existe diferencia significativa para la cafeína en cuanto al tipo de plantación, también para el ketoprofeno hay diferencia significativa en cuanto a los humedales no plantados y los plantados en papiro.

Las celdas en verde muestran los p-valores del estadístico F, que demuestran que existe diferencia significativa entre niveles correspondientes comparados para los porcentajes de remoción.

Las celdas en verde muestran los p-valores del estadístico F, que demuestran que existe diferencia significativa entre niveles correspondientes comparados para los porcentajes de remoción.

Los gráficos de barras de error (ver **figura 36, 37**) (para las comparaciones significativas), que se muestran a continuación, corresponden a un intervalo de confianza del 95 % para las variables respuesta, en cada uno de los factores, que complementan los resultados numéricos de las pruebas anova.

Tabla 17. Resumen resultados ANOVA, por comparacion de niveles en cada factor, variables respuesta de porcentaje de remoción PFCPs (comparaciones válidas de acuerdo a supuestos). No se rechaza la hipótesis de igualdad de medias (H_0), si $p\text{-valor} > 0.05$. se acepta hipótesis de diferencia entre medias (H_a), si $p\text{-valor} < 0.05$.

FACTOR		TIPO DE FLUJO		TIPO DE PLANTACION					
Niveles-Comparados		Vertical	Horizontal	No plantado	Papiro	No plantado	Heliconia	Papiro	Heliconia
Aspirina	F	N.A		1.054					
	P-Valor	N.A		0.355					
Ibuprofeno	F	N.A	N.A	N.A	0.769	N.A	N.A	N.A	N.A
	P-Valor	N.A	N.A	N.A	0.385	N.A	N.A	N.A	N.A
Cafeina	F	N.A		3.309					
	P-Valor	N.A		0.043					
Galaxolida	F	2.589		0.981					
	P-Valor	0.113		0.38					
Tonalida	F	1.373		0.329					
	P-Valor	0.246		0.721					
Naproxeno	F	N.A		2.206					
	P-Valor	N.A		0.119					
Ketoprofeno	F	N.A		5.669	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A
	P-Valor	N.A		0.022	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A

F. estadístico Fisher

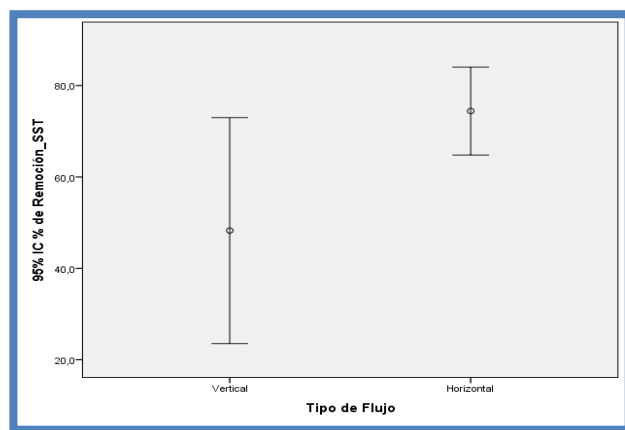


Figura 36. Gráficas de barras de error para el porcentaje de remoción de SST. Fuente : autor

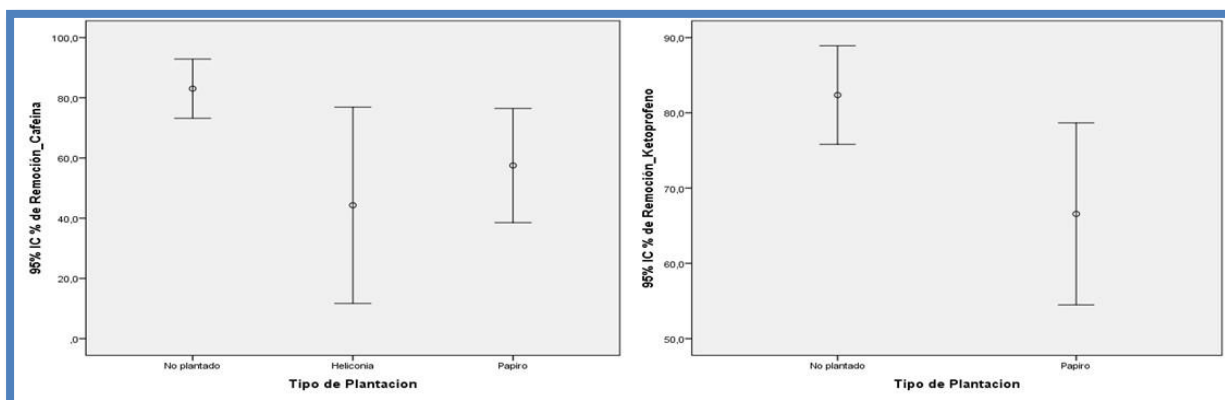


Figura 37. Gráficos de las barras de error solamente para el porcentaje de remoción de PFCPs.

De los gráficos anteriores correspondientes sólo al porcentaje de remoción en variables fisicoquímicas, se observa que únicamente en el factor tipo de flujo y para la variable porcentaje de remoción SST, el traslape de los intervalos es mínimo y hay una diferencia significativa en el promedio a favor de la remoción de este contaminante en el flujo horizontal.

En los **gráficos 36 y 37** para los PFCPs y de la tabla de resultados ANOVA, se observa que la cafeína en el factor tipo de plantación, tiene también mayor remoción en los humedales no plantados que en los plantados con macrófitas (papiro y heliconia) y de igual manera el ketoprofeno supera en remoción en los no plantados que los plantados con papiro.

3.3.8. Análisis de Regresiones

Considerando la posible influencia en los porcentajes de remoción de las PFCPs, por parte de algunas variables fisicoquímicas que también fueron monitoreadas, se planteó entonces el uso de algunas de ellas como variables independientes o regresoras, que aportaran una mejoría en la explicación de la remoción de los contaminantes tipo PFCPs, entre ellas se tuvo en cuenta las concentraciones de entrada de DBO, DQO, SST y N-

amoniacal medidas en mg/L, pues dado el funcionamiento de los humedales, se podría esperar que estas variables con su comportamiento de entrada contribuyan en el cambio final en la remoción de los PFCs.

Por lo anterior se calculó la matriz de correlaciones de Pearson para estas variables, lo que nos proporciona las variables independientes que eventualmente contribuyen con algo de redundancia o colinealidad en los modelos.

De la **tabla 18**, se deduce que las variables menos correlacionadas entre sí, son las concentraciones de entrada del SST y el N-amoniacal; teóricamente debería usarse estas dos variables, por su mínima correlación entre sí, sin embargo a fin de no perder el aporte de la DQO y la DBO en la regresión, se usaron las cuatro variables y se validó el potencial uso del modelo de regresión, basándose en el estadístico de Durbin Watson y en los residuales tipificados, (cumplimiento de independencia, homocedasticidad y normalidad de los residuales de la regresión).

Tabla 18. Matriz de correlación de Pearson, variables fisicoquímica (concentraciones de entrada mg/L), se acepta correlación significativa para niveles de p-valor < 0.01. Fuente: autor

		DQO	DBO	SST	N- Amoniacal
DOQ	Correlacion	1.000	0.801	0.892	0.271
	P-valor		0.000	0.000	0.036
	N	66	66	66	66
DBO	Correlacion	0.801	1	0.814	0.265
	P-valor	0			0.041
	N	66	66	66	60

		DQO	DBO	SST	N- Amoniacal
SST	Correlacion	0.892	0.814	1	0.265
	P-valor	0	0		0.041
	N	66	66	66	60
N- amoniacal	Correlacion	0.271	0.372	0.265	1
	P-valor	0.036	0.003	0.041	
	N	60	60	60	60

En la siguiente tabla, se muestra los resultados del estadístico de Durbin Watson, el cual define la independencia o no de los residuales, los que se calculan a partir de los valores reales y los valores pronosticados de la hipotética regresión de los PFCPs vs concentraciones de DQO, DBO, SST, y N-amoniacal de entrada.

Tabla 19. Valores de prueba entre 1.5 y 2.5 (se acepta la independencia de los residuos). Fuente: autor

Variables Dependientes PFCPs	Variables independientes, concentraciones de Entrada mg/L	Prueba Durbin Watson
Aspirina	DQO, DBO, SST y N-amoniacal	1.725
Ibuprofeno	DQO, DBO, SST y N-amoniacal	2.227
Cafeina	DQO, DBO, SST y N-amoniacal	2.042
Galaxolida	DQO, DBO, SST y N-amoniacal	1.474
Tonalida	DQO, DBO, SST y N-amoniacal	1.304
Naproxeno	DQO, DBO, SST y N-amoniacal	2.115
Ketoprofeno	DQO, DBO, SST y N-amoniacal	2.319

La figura 38 muestra los gráficos que corresponden a los residuales tipificados vs los valores pronosticados tipificados, permiten también dar validez a los supuestos de homocedasticidad y normalidad de los residuos; los gráficos no muestran ningún patrón

definido de asociación y se mueven aproximadamente entre ± 2 desviaciones en la coordenada de los residuales tipificados, lo que es un indicativo de aproximación a la distribución normal y de una varianza aproximadamente homogénea.

Sin embargo el estadístico de Durbin Watson que valida la independencia de los residuos, sólo muestra valores entre 1.5 y 2.5 para aspirina, ibuprofeno, cafeína, naproxeno y ketoprofeno, (celdas resaltadas en verde de la tabla inmediatamente anterior), por lo cual sólo para estas cinco variables se emitieron las ecuaciones modelo de regresión.

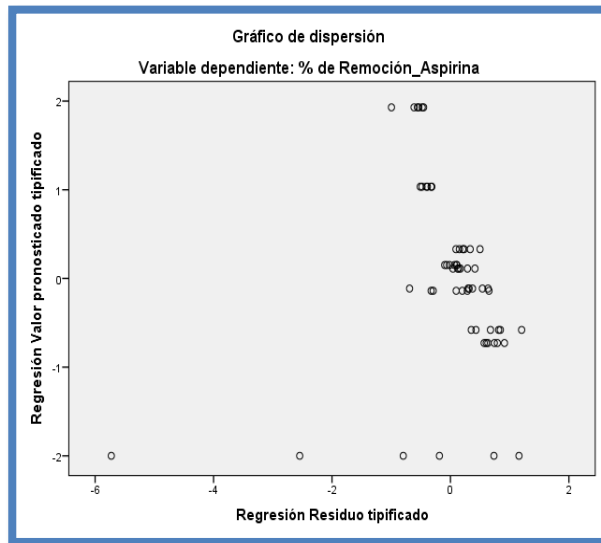


Figura 38. Gráficos de dispersión para validación de supuestos, aplicación de Ecuaciones de Regresión sobre variables PFCs. Fuente: autor

Las variables Independientes, DQO, DBO, SST y N-amoniaco (concentraciones entrada mg/L)

La **tabla 20** resume las ecuaciones de regresión, válidas de acuerdo al cumplimiento de supuestos de los residuales estandarizados, no obstante los valores de R^2 y p-valor de

la prueba ANOVA, muestran que el aporte de la regresión en los modelos estimados, no es preponderante en la explicación de la variable dependiente y salvo el modelo de regresión de la Aspirina, todo el peso de la explicación recae sobre las constantes o promedio globales correspondientes.

Para el análisis de correlación reportado por (Hijosa, Matamoros, Martín-Villacorta, et al., 2010) (ver **tabla 21**) en la mayoría de los casos, hubo una relación positiva entre los parámetros físico-químicos y eliminación de contaminantes (temperatura, oxígeno disuelto, potencial redox, carga de ortofosfato y nitrógeno, carbono orgánico, pH).

Tabla 20. Resultados de ecuación de regresión y su significancia. Fuente: autor.

Variable Dependientes (% Remoción PFCPs)	ANOVA de la Regresión		R ² (Coeficiente de determinación)	Ecuación
	Estadístico F	P-Valor		
Aspirina	5.82	0.001	0.297	$\% \text{ Remoc_Asp} = 70,05 + 0,657 * \text{ConcEntDQO} - 2,005 * \text{ConcEntDBO} + 0,163 * \text{ConcEntSST} + 1,732 * \text{ConcEntN-Amoniacal}$
Ibuprofeno	0.823	0.516	0.056	$\% \text{ Remoc_Ibu} = 73,62 - 0,55 * \text{ConcEntDQO} + 0,926 * \text{ConcEntDBO} + 0,606 * \text{ConcEntSST} - 0,077 * \text{ConcEntN-Amoniacal}$
Cafeina	2.59	0.047	0.158	$\% \text{ Remoc_Caf} = 95,09 - 1,568 * \text{ConcEntDQO} + 2,251 * \text{ConcEntDBO} + 1,314 * \text{ConcEntSST} - 0,329 * \text{ConcEntN-Amoniacal}$
Naproxeno	0.694	0.6	0.048	$\% \text{ Remoc_Napx} = 69,27 - 0,337 * \text{ConcEntDQO} + 0,807 * \text{ConcEntDBO} + 0,248 * \text{ConcEntSST} - 0,166 * \text{ConcEntN-Amoniacal}$
Ketoprofeno	1.354	0.262	0.09	$\% \text{ Remoc_Ket} = 69,61 - 0,542 * \text{ConcEntDQO} + 0,885 * \text{ConcEntDBO} + 0,578 * \text{ConcEntSST} + 0,095 * \text{ConcEntN-Amoniacal}$

Las condiciones estacionales marcan la influencia de variables como la temperatura, que influye en la explicación de los modelos, por ejemplo las altas temperaturas favorecen la remoción de galaxolida, tonalida, FCOD ortofosfato; mayores concentraciones de oxígeno disuelto mejora la eliminación de ácido salicílico. Los valores de potencial

redoxfavorecen la remoción de ketoprofeno, diclofenaco, ácido salicílico, carbamazepina.

Sin embargo, no siempre se observan patrones (relaciones positivas), incluso cuando los parámetros físico-químicos hicieron contrapeso en la eliminación como en el caso de la temperatura en la cafeína, ácido salicílico, dihidrojasmonato de metilo.

En esta investigación no se presentaron fluctuaciones marcadas en los valores de temperatura, pH, y las concentraciones de entrada de los parámetros fisicoquímicos, lo cual indica una tendencia lógica en la baja influencia de las variables medidas sobre los porcentajes de remoción de los productos analizados.

Tabla 21. Análisis de correlación. Fuente: (Hijosa, Matamoros, Martín-Villacorta, et al., 2010)

COMPUESTO	ECUACION	COEFICIENTE DE RELACION (R ²)
Ibuprofeno	$y = 2.594 \text{DOSUP} + 0.072 \text{RPSUP} - 121.081 \text{pH} + 17.802 \text{p} + 57.907$	0.4478
Cafeína	$y = 2.330 \text{TINF} - 1.121 \text{CODload} + 7.008 \text{FCODload} + 49.453$	0.6529
Naproxeno	$y = 1.372 \text{TSUP} + 0.063 \text{RPINF} + 4.390 \text{FCODload} - 134.071 \text{pH} + 47.510$	0.2778
Ketoprofeno	$y = 2.520 \text{DOSUP} + 0.122 \text{RPSUP} + 19.964 \text{NHload} - 228.829 \text{pH} + 11.791 \text{p} + 35.746$	0.5854
Galaxodina	$y = 1.786 \text{TSUP} - 0.037 \text{CSUP} + 2.922 \text{DOSUP} + 0.053 \text{RPSUP} - 147.991 \text{pH} + 13.443 \text{p} + 44.482$	0.6015
Tonalida	$y = 1.793 \text{TSUP} - 0.042 \text{CSUP} + 0.060 \text{RPSUP} + 5.266 \text{DOINF} - 124.235 \text{pH} + 8.218 \text{p} + 45.$	0.5701
TSS	$y = 79.496$	0.0000

3.3.9. Presencia de PFCs sobre el río Otún

Se ha identificado que las aguas residuales a través de las PTAR son la vías de entrada más común de microcontaminantes, para transferirse a las aguas superficiales de suministro de agua potable para beber (Jiang, Zhou, & Sharma, 2013).

En esta investigación se realizó un monitoreo desde la descarga de los humedales sobre el río Otún, en el tramo que comprende hasta el sistema de suministro de la ciudad de Pereira, lo que arrojó resultados positivos de la presencia de PFCs a nivel de traza de algunos de los compuestos evaluados, la presencia del analgésico ácido acetilsalicílico se presentó por debajo de 3.9 µg/L; el Ibuprofeno se encontró entre 0.1 µg/L y 1.1 µg/L, la concentración de naproxeno osciló entre 0.4 µg/L y 1.4 µg/L, el diclofeno coregistró concentraciones entre 0.6 µg/L y 1.8 µg/L, mientras el ketoprofeno estuvo entre 0.7 µg/L y 1.7 µg/L; la concentración máxima de cafeína fue de 2.2 µg/L. Los compuestos de fragancias *CisMDJ*, galaxolida y tonalida registraron concentraciones medias de 6.1 µg/L; 3.5 µg/L y 2.2 µg/L. En La **Figura 39** se presenta la distribución de las concentraciones de cada compuesto en el río Otún, correspondientes al tramo del vertimiento de los humedales.

Las concentraciones medias de PFCs encontradas sobre el río Otún en el tramo de evaluación, se encuentra por encima de las concentraciones reportadas en algunos ríos a nivel mundial, demostrando que en la región de estudio si existe presencia de estos compuestos en la fuente superficial, que es usada como abastecimiento para la ciudad de Pereira. El ácido acetilsalicílico se reporta en ríos de Rumania en concentraciones promedio de 0.03 µg/L, mientras el Ibuprofeno, diclofenaco, naproxeno y ketoprofeno es encontrado en concentraciones 0.03 µg/L; 0.00 µg/L; 0.001 µg/L y 0.026 µg/L (en su orden), en ríos de Rumania y China (Santos et al., 2007).

Algunas series más amplias de PFCPs se han encontrado en otros ríos, lagos, el mar, las aguas subterráneas y el agua potable, con concentraciones que van a partir de ppb (ng/L) a miles de ppb en cuerpos de agua de diferentes lugares como la India (Sharma, Bharat, Tayal, Nizzetto, & Larssen, 2014), China (Zhang, Wei, & Zeng, 2013), Corea, Italia (Meffe & de Bustamante, 2014), España (Gómez, Larrechi, & Callao, 2007), Estados Unidos, Australia (Fisher & Scott, 2008), Costarrica (Spongberg et al., 2011), Antártica (Vecchiato et al., 2015); lo que señala su ubicuidad y amenaza sobre los recursos hídricos y el ecosistema, que está cada vez más expuesto a la contaminación por muchos de estos CE; se requiere de mayor investigación sobre la caracterización, la aparición y el destino de los CE, incluidos los subproductos (metabolitos y productos de transformación) en todos los tipos de agua (Mompelat et al., 2009).

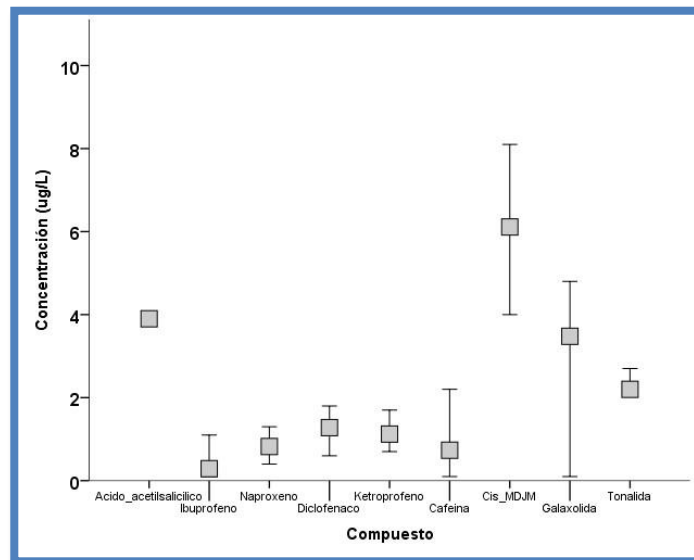


Figura 39. Concentración PFCP (µg/L) tramo de monitoreo río Otún. Fuente: GIAS

Algunos autores indican que a pesar de las bajas concentraciones que normalmente se encuentran en los residuos de PFCPs en aguas subterráneas y superficiales la descarga continua de los productos farmacéuticos y sus productos de degradación en el medio ambiente de diferentes vías les hace 'pseudo-persistentes' (Grassi, Rizzo, & Farina, 2013).

3.4. Conclusiones

Los humedales experimentados H1 a H7, presentaron en general promedios de remociones relativamente altas superiores al 60 % e incluso llegando a valores promedio por encima del 90 %. Exceptuando la cafeína, que en los humedales verticales plantados H1 y H5 donde se obtuvieron las remociones más bajas del 16 % y 35 % respectivamente. Esto plantea que los humedales no plantados serían la mejor elección como tratamiento terciario en la PTAR La Florida, dadas las ventajas únicas de costo de operación y mantenimiento en comparación con los procesos convencionales de tratamiento de aguas residuales.

El humedal híbrido H7 se destaca por presentar los niveles más altos y menos dispersos de remoción para todos los contaminantes evaluados, esto debido a la multiplicidad de etapas que favorecen los procesos aerobicos y anaeróbicos, sin embargo, se observa una excepción en la eficiencia de remoción del porcentaje de N-amoniaco cuyo promedio esta abajo del 40 %.

Las dispersiones en valores de remoción de los subgrupos definidos por los niveles de los factores fueron también altas, por lo cual hay un rango amplio en las remociones y salvo unas pocas variables como la aspirina y la tonalida tuvieron más estrecho su rango de dispersión en los porcentajes de remociones. Existe un valor considerable de datos extremos, los cuales deben ser objeto de revisión en próximas determinaciones y definirse si son productos de errores en el diseño experimental o si tiene alguna explicación desde el punto de vista del funcionamiento de los humedales.

La biodegradación es importante para aquellos productos farmacéuticos que son relativamente recalcitrantes a la biodegradación por ejemplo, la cafeína. Pero nuestra investigación sugiere que como para otros PFCEs tales como diclofenaco, ketoprofeno,

la degradación fotolítica puede jugar un papel importante en la eliminación la cafeína, en todos los sistemas evaluados.

Por otro lado, PFCs persistentes altamente hidrófobos por ejemplo, galaxolida, tonalida pueden tener un gran potencial de adsorción en CWS. Pero en todos los casos los humedales no plantados H2, H4 y H7 (híbrido) sugieren gran aporte de la radiación solar la facilitación de la biodegradación.

En general y bajo el cumplimiento de los supuestos preliminares a las pruebas ANOVA individuales por factor, solamente sería válido decir que los porcentajes de remoción de SST, cafeína y ketoprofeno, son los únicos que se ven influenciados por la diferencia de nivel en los factores propuestos; tipo de flujo para los SST, tipo de soporte y de plantación para la cafeína y tipo de plantación para el ketoprofeno.

Las ecuaciones de regresión, usando las concentraciones de entrada de DQO, DBO, SST y N-amoniaco como variables explicativas, ofrecen un bajo aporte en los modelos y salvo el modelo de regresión de la aspirina que aporta significativamente (p -valor de la regresión < 0.01), la variación recae básicamente en el valor constante o promedio global en cada caso.

CAPÍTULO 4

PFCPs Perspectiva de abordaje integral, conclusiones y recomendaciones generales:

4.1. Concepto de ambiente y de las ciencias ambientales en el abordaje de la problemática PFCPs:

La Conferencia de Naciones Unidas sobre el Medio Humano (también conocida como Conferencia de Estocolmo, 1972) fue la primera gran conferencia de la ONU sobre cuestiones ambientales internacionales, y marcó un punto de inflexión en el desarrollo de la política internacional del medio ambiente (Baylis & Smith, 2005). El ambiente, fue definido, como “el conjunto de elementos físicos, químicos, biológicos y de factores sociales, capaces de causar efectos directos o indirectos, a corto o largo plazo, sobre los seres vivos y las actividades humanas”; es objeto de estudio, de manera más o menos directa, en algún o algunos aspectos, de muchas de las disciplinas del conocimiento, entre las cuales deben citarse: la biología, la ecología, la química, la geología, la antropología, la medicina, la geografía, la meteorología, la sociología, la psicología, la economía, el urbanismo, la filosofía, el derecho, la ingeniería, la política. Esto se explica por la condición de complejidad de los sistemas ambientales, definida por sus componentes heterogéneos en interacción, que determina que sus subsistemas pertenezcan a dominios conceptuales de distintas disciplinas (Giannuzzo, 2010).

Pese a los intentos por contener en una concepción universalizada el concepto ambiente por parte de innumerables trabajos de reflexión e investigación, tendientes a resolver diversos planteamientos de orden tanto teórico como práctico, se observa que éste es redefinido desde los distintos ámbitos desde los que es abordada con el consecuente “sesgo” epistemológico. Sin embargo, la complicación mayor no reside en la existencia de esta variedad de concepciones entre las distintas disciplinas, y dentro de las mismas,

la que en sí, también, entraña facetas beneficiosas como el enriquecimiento conceptual promovido por la pluralidad (Ransanz, 1999).

Sin embargo, se advierte la asimetría conceptual antes aludida, no sólo entre las distintas disciplinas sino dentro de los discursos de los referentes de una disciplina. Por ejemplo, para el abordaje del problema ambiental, como la contaminación por PFCPs de una cuenca hídrica, ofrece a distintas disciplinas variados aspectos de estudio.

Se debe tener en cuenta que los PFCPs abarcan un gran número de etapas de abordaje para comprender su problemática ambiental, incluyendo sus orígenes, fuentes, ocurrencia, transporte, tiempo de exposición, efectos, modo de la administración, disposición, prevención de la contaminación, la supervisión, los tratamientos de los residuos sólidos y las tecnologías de tratamiento de agua, evaluación de riesgos, comunicación de riesgos, intoxicación aguda, y otros muchos aspectos que están periféricamente relacionados (por ejemplo, las referencias importantes frente a efectos de las dosis bajas, los efectos de la mezcla, y bases de datos de medicamentos, propiedades fisicoquímicas, y la toxicología, entre otros).

Dado el amplio alcance de las cuestiones ambientales en torno al tema de productos farmacéuticos y de higiene personal (PFCPs), el campo de la literatura publicada es predominantemente en revistas fuera de los campos de la medicina y la atención sanitaria. Las revistas más activas se han centrado en las ciencias ambientales (especialmente las ciencias acuáticas y marinas), toxicología ambiental, química analítica, vigilancia del medio ambiente, el agua química, tratamiento de residuos, tratamiento de aguas, y la toxicología humana.

El hecho es que los PFCPs se establecieron como un campo discreto de estudio, y no existe una fecha definitiva que marque el surgimiento del campo holístico de abordaje. Más bien es un tema que fue fusionado gradualmente de una serie de estudios sobre particularidades aisladas en el curso de varias décadas, especialmente desde la década

de 1970 y principios de 1980. La rápida expansión de enfoque en el ámbito más amplio de muchos problemas ambientales que rodean a los productos farmacéuticos como contaminantes medioambientales (especialmente los medicamentos de uso humano) comenzaron en serio casi dos décadas después, sobre todo marcada por el período 1998-1999.

Antes de 1998, pocos trabajos abordaron directamente cuestiones relativas a los productos farmacéuticos y del medio ambiente, sobre todo se enfocaron sobre la agricultura y la acuicultura e indirectamente sobre cuestiones relacionadas con la salud pública y la seguridad (por ejemplo, envenenamiento accidental que implica la ingestión de las drogas de residuo por niños y por la fauna. Al 2008 aún no se había reconocido el problema desde la perspectiva holística, por medio de un abordaje interconectado, complejo así como expansivo en el que se convertiría (Ruhoy & Daughton, 2008).

Sin embargo, tales estudios tienen alcances y límites conceptuales y metodológicos, si se plantean el objetivo de aportar a la solución integral del problema por separado. El campo de “lo ambiental” incluye a tales disciplinas, y la validez de los resultados tendrá un carácter relativo, fragmentario o contextual, si no están integrados al resto de los resultados requeridos de las demás disciplinas. Sin embargo, está claro que, si bien tales estudios fragmentarios poco aportan a la solución de la problemática, sí, inciden positivamente en avances para el desarrollo interno de las disciplinas que los llevan a cabo, motivo por el que se siguen realizando.

En síntesis, a la naturaleza compleja del ambiente se suma la variedad de enfoques desde las distintas disciplinas, lo que se traduce en abordajes mayoritariamente fragmentarios de su estudio y comprensión, no obstante el profuso y conocido impacto de su reconocimiento en los últimos años. Algunos investigadores relacionan interdisciplinariedad y dialéctica en la construcción de un conocimiento ambiental, otros elaboran nuevas propuestas de herramientas conceptuales para la construcción de las ciencias ambientales. Sin embargo, el esclarecimiento aún tarda en alcanzarse, y las

resistencias en el diálogo interdisciplinar dificultan la fluidez en las influencias recíprocas (Rohde, 2010). En la actualidad, los aspectos interdisciplinarios son motivo de preocupación de las disciplinas que estudian el ambiente (Googy, 1996).

De este modo, dado que un análisis por separado de los subsistemas ecológicos y los sociales no proporciona una suficiente comprensión del conjunto, la unidad de investigación debe incluir el acople socio-ecológico del sistema. Como es sabido, la complejidad, no linealidad y auto-organización caracterizan a estos sistemas. Respecto a la incertidumbre asociada al estudio de los sistemas complejos, las fuentes de incertidumbre son diversas: falta de datos, datos inadecuados, definición imprecisa del sistema y sus fronteras, comprensión limitada del sistema, derivada de procesos no lineales como el comportamiento caótico. Dadas las características de los sistemas complejos, estos escapan a la capacidad humana de control, y el aumento de los conocimientos puede incluso generar más incertidumbre (Gallopín, 2003).

Así, la condición de complejidad, que comprende el estudio del ambiente desde las distintas disciplinas, reivindica la necesidad, o al menos la conveniencia, de una visión integradora de las partes y sus interacciones. Es decir, un consenso “macro” abarcador, desde el cual sea posible abordar el estudio de los componentes y sus interacciones en relación al “todo”. Es preciso remarcar que, si bien se considera conveniente una redefinición de sus aspectos esenciales, la composición del “todo ambiental” sigue siendo un devenir a ser revelado, reconocido, consensuado, no una construcción última o inamovible, por lo que toda redefinición se esbozará desde una posición abierta a nuevos planteamientos y configuraciones.

Así, la ciencia ambiental es referida como el conjunto de conocimientos y metodologías, provenientes de múltiples disciplinas, integrados con el objeto de comprender, predecir y accionar sobre las interrelaciones de las poblaciones humanas en su devenir histórico, social, cultural y tecnológico con la naturaleza y su evolución dinámica intrínseca. Los ámbitos de la ciencia ambiental se congregan en torno a los valores de respeto por la

naturaleza y de responsabilidad en el logro de una organización que garantice la equidad, la calidad de vida y la supervivencia humana (Giannuzzo, 2010).

Se trata de una ciencia que basa sus objetivos de estudio en los efectos sobre los seres vivos como centro de las problemáticas ambientales. En consecuencia, es una ciencia que se perfila relacionando los conocimientos y metodologías inherentes: químicos, físicos, biológicos, toxicológicos, geográficos, climatológicos, ecosistémicos, propios de las llamadas ciencias exactas, físicas, naturales y de la tierra. Tales conocimientos son articulados, a su vez, a conocimientos y metodologías de las ciencias sociales y humanas, con el fin de gestionar tales problemáticas y en consecuencia de planificar, incluyendo las injerencias y derivaciones políticas, económicas y éticas, es decir, con el fin de prevenirlas, minimizarlas, remediarlas, normalizarlas. De este modo, el dominio de la ciencia ambiental es la intersección de las ciencias naturales, las sociales y las humanas, para el estudio, tratamiento, gestión y planificación de los problemas ambientales.

Se concluye que una mayor precisión conceptual envasada en un marco compartido por las disciplinas que estudian el ambiente, incluida la ciencia ambiental, y los distintos actores involucrados en las problemáticas ambientales, favorecerá el refinamiento de las metodologías tendientes a disminuir la fragmentación de las investigaciones concernientes y las aplicaciones para su resolución.

4.2. Abordaje de los PFCs de manera integrada:

El abordaje de la problemática ambiental derivada del tema de los productos farmacéuticos como contaminantes en el medio ambiente, ha sido un esfuerzo de muchas disciplinas diferentes con diferentes perspectivas y normalmente desconectados unos de otros, y que comprende una muy gran cantidad de literatura publicada (Daughton & Scuderi, 2016).

Al referirse al "medio ambiente" con respecto a los PFCPs, hay que subrayar que hay dos dimensiones que a menudo están compartimentadas pero que en realidad forman algo e inmediato, medio ambiente humano y el denominado entorno natural. Los fármacos pueden tener efectos adversos y, a veces profundos consecuencias después de entrar en cualquiera de los dos. El tránsito de los PFCPs en el entorno natural, puede resultar en altos niveles de exposición que conducen la toxicidad aguda y a veces fatal para los seres humanos expuestos, así como para animales domésticos y salvajes. Las malas prácticas de eliminación de los medicamentos, así como ciertas tipos de prácticas de trabajo, tales como la formulación magistral no controlada de productos altamente tóxicos, o de una manipulación sin protección de ropa contaminada, por ejemplo, de pacientes que reciben quimioterapia (Daughton & Ternes, 1999).

El advenimiento de esta preocupación se reflejó en la aparición de las primeras conferencias científicas celebradas en el año 2000, que se dedicaron en el tema (en América del Norte y Europa) marcaron un punto de inflexión, con interés generalizado que cristalizó dentro del ámbito de las ciencias ambientales. Estas conferencias iniciales provocaron numerosos estudios de seguimiento regional y mundial sobre la problemática y se proporcionó una nueva perspectiva del tema, para facilitar la revisión de modo más eficiente y eficaz de los PFCPs como un campo de investigación que se comentará a continuación (Daughton & Ternes, 1999).

Desde 2000 se ha incrementado la conciencia y el número de proyectos de investigación financiados por la UE y otros estados, y se ha ampliado la comprensión sobre el uso, la exposición, el destino, la acumulación y los impactos de los PFCPs en el ambiente. La EEA (European Environment Agency) organizó un taller de expertos en enero de 2009, y las conclusiones del taller, establecieron la necesidad de medidas para mejorar la comprensión y la gestión de riesgos (WMO-UNEP, 2013).

Daughton & Scuderi, (2016).presentaron análisis bibliométricos en torno a los PFCPs, donde se encuentran de modo disciplinar, interdisciplinar o transdisciplinar las áreas de

investigación, pero no se logra observar un patrón de abordaje como ciencia ambiental, sino abordado transversalmente dentro de las ciencias sociales, la ingeniería, y el cuidado de la salud, incluyendo la química analítica y ambiental, la toxicología ambiental y humana, veterinaria, la cría de animales, ciencias acuáticas y marinas, ciencias agrícolas y vegetales, la hidrología, la farmacología, la ciencia y la práctica de farmacia, la ciencia médica, la práctica de la salud, enfermería, ciencias sociales y del comportamiento, ingeniería civil y sanitaria, tratamiento de residuos, tratamiento de aguas, la evaluación de riesgos y la comunicación, así como la necesidad de generación y comunicación de la política, la legislación y la regulación.

En comparación con las primeras publicaciones de 1999, este nuevo espectro de literatura presenta razones para el aumento preocupación, debido a que ahora se entiende mejor el potencial eco-toxicológico de muchos productos farmacéuticos y mezclas de medicamentos, que entran en el medio ambiente durante la producción, el consumo y la eliminación, aunque en cantidades muy pequeñas. Además, es evidente que el consumo per cápita de los medicamentos es cada vez mayor, es difícil hacer seguimiento y control de productos farmacéuticos y su entrada en el medio ambiente, y se comprende también que las técnicas de tratamiento de aguas residuales tienen deficiencias y diferencias respecto a cada familia de compuestos, incluso frente a cada compuesto particular.

Es probable que la situación de contaminación por PFCEPs se deteriore aún más como consecuencia del envejecimiento de la población, la demanda cada vez más alta de medicamentos, y el aumento de compuestos persistentes o bio acumulativos. Los medicamentos siguen proporcionando enormes beneficios a todos los seres humanos y serán cada vez más necesarios a medida que las personas logran vivir más tiempo. Hay que reconocer, sin embargo, que estos beneficios podrían disminuir si se ignora el impacto ambiental de los PFCEPs (Taylor, 2010).

4.3. Gestión del riesgo de los PFCs

Este tipo de abordaje que se ha realizado a nivel interdisciplinar o transdisciplinar de las últimas décadas ha producido un incremento en el interés por los productos farmacéuticos en el ambiente. A medida que la tecnología de análisis ha permitido la detección de mayor cantidad y a niveles más bajos las concentraciones de estas sustancias en los sistemas acuáticos, ha puesto de manifiesto su ubicuidad en el entorno. Sin embargo, los riesgos que presentan para los PFCs para la salud humana y del ecosistema siguen sin estar claros.

Aunque se han encontrado efectos sutiles o crónicos de algunos PFCs sobre la reproducción, el desarrollo y el comportamiento o las especies acuáticas, se requiere más investigación sobre sus efectos sobre los organismos acuáticos y de los ecosistemas. En este momento, el nivel de incertidumbre científica con respecto a los riesgos en las aguas superficiales, las aguas subterráneas y el agua potable, sigue siendo alta (Doerr-Macewen, 2007).

Como el tema de la PFCs en el medio ambiente representa esencialmente una cuestión de riesgo ambiental y riesgo para la salud humana, es razonable hacer uso de la gestión riesgo para el desarrollo de estrategias de abordaje de la problemática. Sin embargo, en la gestión riesgo se incluye una etapa de evaluación de riesgos, que exige tradicionalmente un cálculo probabilístico del riesgo o la construcción de una curva de exposición-efecto para el medio ambiente o para los seres humanos por cualquier impacto perjudicial observado en la evaluación de los productos químicos en general y para los ingredientes farmacéuticos activos.

Sin embargo, sólo hay pocos casos puntuales en que esto es posible. La razón es esencialmente que la gama de sustancias es enorme. Esto significa que los impactos negativos pueden no necesariamente deberse a un PFC en particular. Los efectos también pueden ser provocados por el impacto combinado y simultáneo de varias

sustancias. Por otro lado, puede haber largos períodos entre una causa y la evidencia de su impacto. Es extremadamente difícil determinar por métodos científicos una relación causal en las reacciones crónicas de este tipo (Mccoll, Hicks, Craig, & Shortreed, 2000).

La comprensión científica de PFCPs en el medio ambiente es actualmente insuficiente para proporcionar este tipo de evaluación del riesgo; por lo tanto, para superar las dificultades en la etapa de evaluación del riesgo se sugiere aplicar el principio de precaución sobre los PFCPs en el medio ambiente (Adams et al., 2002). El papel del principio de precaución goza de especial importancia cuando se trata de productos farmacéuticos en el entorno. El principio de precaución ha sido uno de los más importantes principios de la legislación medioambiental europea, desde los tratados de Maastricht de 1992 (Tratado de Unión Europea, 92 / C 191/01, artículo 174). Se legitiman las decisiones y las medidas basadas en los casos en que se sabe que algo tienen efectos potencialmente nocivos para los seres humanos y el medio ambiente, pero el riesgo no puede ser probado científicamente con la suficiente certeza (Comisión Europea, 2000).

Sin embargo, en el principio de precaución, la participación de la acción en la gestión del riesgo cuando el conocimiento científico es débil, significa que las decisiones de gestión pueden ser inadecuadas o erróneas, y pueden necesitar cambios en las estrategias de gestión (Goldstein, 1999).

Para evitar sorpresas y repercusiones negativas por el cambio de estrategias debidas a la comprensión de los PFCPs en el medio ambiente, debe ser aplicada la teoría de la planificación adaptativa a la gestión de productos farmacéuticos en el medio ambiente. Esta teoría favorece el desarrollo de estrategias flexibles de gestión que pueden modificarse a medida que se tiene más conocimiento sobre los PFCPs. Integrar la planificación del medio ambiente y ciencia de los ecosistemas sugiere que hay mucho en la práctica científica y profesional más allá de lo que se observa a primera vista como

relevante para el objetivo de la planificación integrada, tratando de abordar el mayor número de variables de riesgo posibles.(Briassoulis, 1989).

Dentro de la calificación subjetiva de un riesgo existe también dependencia de las características de la fuente de riesgo. Estas deben contemplar e incluir de manera subjetiva (Renn, 2007).

- El grado en que la gente se acostumbre a la fuente de riesgo, posibilidades de catástrofe inherente a la fuente de riesgo
- La probabilidad de consecuencias fatales que indiquen que un riesgo llegará a materializarse, consecuencias indeseables para las próximas generaciones, una percepción sensorial del peligro de que se trate.
- El sentido de ser capaz de revertir las consecuencias de un riesgo.

También es importante tener en cuenta que todos los grupos sociales tienen diferencias en la percepción del riesgo. Los estudios empíricos (Büllingen & Hillebrand, 2005) han demostrado la necesidad de una comunicación del riesgo con objetivos específicos para determinados grupos.

Esto significa que en lugar de dirigir la comunicación de riesgos hacia la población en general, como homogénea, se debe hacer frente a los grupos con sus diferentes percepciones y formas de hacer frente al riesgo. Los grupos destinatarios así definidos pueden reflejar las características antes mencionadas de manera subjetiva frente a la evaluación de riesgos, junto con los rasgos de personalidad (por ejemplo, actitudes, valores, comportamiento) o de su situación socio-demográfica. Con la ayuda de tales tipologías, es posible determinar con precisión los canales de información con más probabilidades de llegar a los grupos y determinar la forma en que son receptivos al tema, su necesidad de información y el tipo de información que debe ser transmitida.

La percepción del riesgo que se examina aquí, que plantean los ingredientes farmacéuticos activos en el medio ambiente, está influenciada por la siguiente percepción (Götz, Benzing, Deffner, & Keil, 2012):

Los productos farmacéuticos representan un fuerte beneficio social.

- El riesgo específico no es todavía obvio a través de la percepción sensorial.
- El individuo prácticamente no tiene medios de control del riesgo.
- El riesgo tiene consecuencias potencialmente indeseables para las generaciones futuras. Estos no son conocidos sino meramente hipotéticos.
- El agua es un alimento básico indispensable. Por lo tanto, no hay prácticamente ninguna cuestión de voluntariedad en exponerse a este riesgo.

La Directiva del Parlamento Europeo y del Consejo (OEU, 2004), define dos tipos de riesgo que pueden acompañar el uso de un producto farmacéutico o droga. Por un lado existen riesgos para la salud pública o la salud de los pacientes relativos a la calidad, la seguridad y eficacia de un fármaco. Por otro lado, los efectos indeseables sobre el medio ambiente también son vistos como riesgos, pero los riesgos sobre el medio ambiente no son parte del análisis de riesgo-beneficio decisivo para la autorización de un medicamento. En la práctica, se limitan a ser incluidos en el prospecto y en la información especializada para los médicos y los farmacéuticos, haciendo una referencia a la necesidad de la eliminación adecuada de los medicamentos no utilizados.

La eliminación de los medicamentos no utilizados o caducos es otro aspecto en la gestión del riesgo del medio ambiente, ya que puede abordarse de forma relativamente económica. Además, esta estrategia de gestión es flexible y cumple con los requisitos de los planes de adaptación (Holling, 1978).

Los riesgos por eliminación de productos farmacéuticos caducados, aparte de unas pocas excepciones, como los PFCEPs citostáticos, no se clasifican legalmente como

residuos peligrosos. Por esta razón, es básicamente legítimo disponer de medicamentos expirados o no utilizados junto con los residuos domésticos (MAVDT, 2009)

En Europa, desde una perspectiva ambiental, esto puede ser visto como positivo, ya que según la Directiva Técnica sobre urbano que data de residuos a partir de 1993 (Boletín Oficial Federal N° 99a de 29.05.1993, CE), todos los residuos urbanos tienen que someterse a pretratamiento. Esto significa la recuperación de energía térmica casi en su totalidad de los residuos en plantas de incineración. Esto en gran medida reduce el riesgo de la contaminación de los ingredientes farmacéuticos activos en los lixiviados de vertederos y por ende en las aguas subterráneas.

Muchos usuarios de medicinas tienden a deshacerse de los medicamentos en el inodoro o en basura, lo que contribuye al deterioro del medio ambiente por el aumento de la carga de PFCs. Muchos de los consumidores no son conscientes de la posibilidad de regresar sus medicamentos no utilizados o caducados a la farmacia, ni son conscientes de las razones ambientales para hacerlo. Los residentes que son informados de la posibilidad de devolver los medicamentos no utilizados o caducados a la farmacia son más propensos a hacerlo. Las tasas de retorno para medicamentos no utilizados o caducos son aproximadamente el 25% mayores entre los consumidores conscientes, es evidente que la educación es esencial para mejorar los hábitos de eliminación de PFCs por parte de los residentes de comunidades locales. Los programas de educación suelen ser económicos, ya que se cuenta la colaboración de las farmacias para hacer su eliminación adecuada (Doerr-Macewen, 2007).

Los programas de educación pueden ser tan simples como repartir folletos con información sobre los desechos de productos farmacéuticos entregados a todos los clientes que compran los medicamentos de venta libre, o se pueden informar verbalmente del modo como deben disponerlos, como parte del asesoramiento por el farmacéutico. Educar a los residentes locales acerca de la necesidad de proteger el medio ambiente a través de la eliminación adecuada de los productos farmacéuticos

puede tener varios beneficios adicionales. Puede aumentar la conciencia entre los residentes de que sus acciones individuales, como los hábitos de disposición, tienen un impacto ambiental positivo.

La acción educativa se puede facilitar al ser complementada con la mejora del etiquetado de productos farmacéuticos peligrosos, y la clasificación de productos farmacéuticos como desechos peligrosos. Tales medidas podrían ayudar mejorar la conciencia pública y a fomentar una prescripción prudente de los medicamentos por parte de los profesionales.

También es necesario tener a mano información sólida y entendible para guiar al público y orientar a los políticos. Los investigadores han centrado y limitado a una comunidad cerrada el acceso a datos e información sobre los patrones de uso, las condiciones de exposición y los riesgos potenciales de los productos farmacéuticos. El uso pionero de un esquema de clasificación de riesgo ambiental para varios cientos de productos farmacéuticos en el área de Estocolmo ya está resultando útil tanto para profesionales de la salud como para los pacientes. Se podría extender en toda el mundo, con adaptaciones específicas de cada país.

Como ya es necesario para los medicamentos veterinarios, al análisis de riesgos y beneficios de los productos farmacéuticos humanos debe incorporarse la evaluación del riesgo ambiental. Así como poner en evidencia más datos sobre los efectos medioambientales por parte de los fabricantes ante las autoridades ambientales, durante el proceso de autorización de venta al público. Se debe dar prioridad a las sustancias que son motivo de preocupación ambiental y cuyo riesgo no ha sido evaluado. (Doerr-Macewen, 2007).

4.4. Desafíos y tendencias en la comprensión de los PFCs:

Se deben estudiar los impactos en el ciclo de vida completo de los PFCs, el enfoque holístico incluyendo la fabricación (las materias primas y energía), la fabricación secundaria, y el impacto de las drogas y sus productos de degradación cuando entran en el medio ambiente. Al ampliar el análisis de los impactos ambientales debe incluirse el ciclo pleno de vida, lo que puede reducir la huella ambiental. Y mediante la identificación de los puntos críticos se pueden desarrollar formas para evitar las actividades perjudiciales o ineficaces.

El concepto de farmacia verde, se debe desarrollar sobre la base de tecnologías apropiadas e incentivos, la creciente conciencia de los impactos ambientales y la necesidad de realizar ensayos para evaluar efectos sobre el ciclo de vida, están creando presiones sobre la industria farmacéutica y esto está incentivando el desarrollo de farmacia más verde. A medida que la proporción de residuos de productos farmacéuticos aumenta, hay una considerable necesidad de innovaciones "benignas en el diseño». Es muy posible que el sistema de patentes pueda ser adaptado para alentar a las empresas farmacéuticas a abordar los impactos ambientales. La extensión de la duración de patentes para productos farmacéuticos que son "benignos en el diseño» podría aumentar los incentivos para desarrollar sustancias con menos impacto medioambiental (Taylor, 2010).

La investigación podría también enfocarse en la mejora de la metodología de evaluación de riesgos para abordar las preocupaciones relacionadas con mezclas farmacéuticas y los efectos crónicos por exposición a bajo nivel de concentración de PFCs, incluyendo la exposición de las subpoblaciones sensibles, como las mujeres embarazadas y pacientes con enfermedades particulares y tratamientos médicos (Rowney, Johnson, & Williams, 2009). El Marco de la OMS para Evaluación del Riesgo de la exposición combinada a múltiples sustancias químicas (Meek et al., 2011) podría ser utilizado para examinar el asunto del efecto de las mezclas.

A pesar de los nuevos resultados de la investigación, sigue habiendo muy pocos datos sobre las exposiciones ambientales, el destino y los efectos de la mayoría de los productos farmacéuticos. Esto implica la necesidad de una mayor vigilancia de estas sustancias, especialmente en el agua y eventualmente en los sedimentos. Esta supervisión debe centrarse en las sustancias prioritarias, tales como antibióticos, antiparasitarios, hormonas, analgésicos y medicamentos psicotrópicos, especialmente aquellos liberados en el medio ambiente en grandes cantidades. Dicho seguimiento tendrá que ser complementado con las directrices de calidad del agua para sustancias prioritarias.

Existen pocos estudios sistemáticos de seguimiento exhaustivo sobre productos farmacéuticos en el agua potable, y su presencia permanente es un desafío, al evaluar el potencial riesgo para la salud humana debido a la exposición en concentraciones traza de PFCPs. Además, no existe un protocolo normalizado para la toma de muestras, de determinación y análisis de los productos farmacéuticos. Los estudios más sistemáticos, usando métodos comparables, ayudarán aún más a la investigación sobre el transporte, la aparición y el destino de estos compuestos en diversos medios ambientales y la estandarización de los protocolos para su muestreo y determinación analítica ayudaría a facilitar la comparación de los datos (WHO, 2012).

En cuanto a los sistemas de tratamiento de aguas residuales modernos. La búsqueda de tratamientos más eficaces (en la técnica y los términos económicos) es una cuestión prioritaria para apoyar la solución de la problemática PFCPs, las soluciones que respondan con la ecotecnología, la cuantificación de su grado de depuración en las plantas de tratamiento existentes y el uso de nuevos métodos de tratamiento que puede ser prometedores combinando tecnologías, para asegurar la total o mayoritaria eliminación. Se necesita evaluar un amplio número de tratamientos convencionales y de nuevas tecnologías sobre PFCPs de importancia ambiental.

4.5. Conclusiones y recomendaciones generales

La cuenca del río Otún es considerada de vital importancia a nivel regional, ya que abastece a más de 700,000 personas (80 % de los habitantes del departamento de Risaralda). La parte alta de la cuenca del Otún se encuentra protegida a través de un sistema de parques de orden nacional, regional y municipal, pero la cuenca media alta del río, se caracteriza por el asentamiento progresivo de viviendas, entre ellos el corregimiento La Florida, donde la explotación agrícola y el establecimiento de agroindustrias, hacen que la zona sea muy vulnerable a la contaminación del agua, que es utilizada y entregada como agua residual a la red de alcantarillado. Para controlar la calidad sanitaria de los principales cuerpos de agua en el departamento de Risaralda, la CARDER monitorea las corrientes superficiales; y por medio de los planes de saneamiento y manejo de vertimientos se contemplan las acciones (construcción de colectores interceptores y plantas de tratamiento) que a corto, mediano y largo plazo deben conducir a la recuperación del río Otún y de sus afluentes principales.

Esta investigación presenta en primer lugar un caso de estudio en la región cafetera Colombiana, un monitoreo preliminar del uso y consumo de PFCPs y su presencia en las aguas residuales de una planta de tratamiento en zona rural de la ciudad de Pereira, donde los vertimientos domésticos son tratados en un sistema tanque séptico-filtro anaerobio y cuyo efluente se vierte en el río Otún, antes de la bocatoma del acueducto de la ciudad. No obstante las acciones de control, se comprobó la presencia de PFCPs en el río Otún en el tramo que va desde la descarga de la PTAR La Florida y la bocatoma del sistema de abasto de la ciudad de Pereira, donde los vertimientos domésticos son tratados en un sistema tanque séptico-filtro anaerobio y cuyo efluente se vierte en el río Otún, antes de la bocatoma del acueducto de la ciudad, en concentraciones a nivel de traza, de algunos de los compuestos evaluados, ácido acetilsalicílico $\leq 3.9 \mu\text{g/L}$; Ibuprofeno $\leq 1.1 \mu\text{g/L}$, la concentración de naproxeno $\leq 1.4 \mu\text{g/L}$, diclofenaco $\leq 1.8 \mu\text{g/L}$, ketoprofeno $\leq 1.7 \mu\text{g/L}$; la concentración máxima de cafeína fue de $2,2 \mu\text{g/L}$. Los fijadores

de fragancias Cis MDJL, galaxolida y tonalida registraron concentraciones medias de 6.1 µg/L; 3.5 µg/L y 2.2 µg/L respectivamente.

Con el fin de caracterizar los hábitos de consumo de PFCPs se realizó un estudio descriptivo transversal a través de un censo poblacional en el corregimiento La Florida, ubicado en la cuenca media alta del río Otún, donde se entrevistó un miembro del hogar (n = 173 hogares), con preguntas relacionadas a las características generales de los hábitos de consumo de PFCPs, condiciones de saneamiento básico, salud e higiene. Se encontró que alrededor de 37 principios farmacéuticos activos y sus metabolitos de degradación se pueden incorporar en los sistemas de alcantarillado doméstico que alimentan el tratamiento anaeróbico del sistema utilizado en el área de estudio.

Todos los productos de cuidado personal analizados y sus principios activos se definen como contaminantes emergentes. El volumen de compra y la frecuencia de uso, hacen que sus concentraciones en los efluentes sean constantes en el tiempo, causando un riesgo de contaminación ambiental que debe ser estudiado en detalle. Incluso la persistencia y el riesgo para el sistema de suministro de agua de la ciudad de Pereira, que se ubica aguas abajo de la PTAR estudiada.

Con estos resultados fue posible priorizar los productos que debían ser monitoreados y evaluados en los efluentes vertidos por la comunidad, antes y después del sistema de tratamiento existente. Por las características de automedicación que se da en el país y en la región y el fácil acceso a medicinas y productos de cuidado personal por una parte y las regulaciones para la disposición de excedentes de medicinas no usadas y/o vencidas de otra parte, las estrategias para reducir o mitigar la presencia de estos compuestos en el agua y en el ambiente, se pueden clasificar en las siguientes:

Modificación de la normativa colombiana (política pública) para que se restrinja el acceso a medicinas que hoy son de libre venta y comercialización. Podría ser de un muy alto impacto para la problemática de presencia de contaminantes, sin embargo el abordaje

de la temática es de poco dominio y control del autor de esta tesis doctoral. En adición, podría generar incremento en costos de medicinas, contrabando y otra serie de inconvenientes que deberían ser estudiados detalladamente por expertos en esta temática. Por este motivo este trabajo doctoral no analizó esta opción.

El segundo grupo de estrategias está asociado a la disposición de drogas vencidas o excedentes de drogas no usadas. Al respecto, la normatividad colombiana establece planes de gestión de devolución de productos posconsumo de fármacos o medicamentos vencidos, sin embargo no existe una cultura de retorno de medicamentos, y su incineración final resulta insuficiente por la generación de tóxicos como dioxinas y otros contaminantes, que permanecen en el ambiente.

El tercer grupo de estrategias está asociado al uso de barreras o tecnologías que remuevan los contaminantes que este presentes en al agua residual o cuerpos de agua provenientes del uso de medicamentos o productos de cuidado personal por excreción o por limpieza, ducha o lavado. Las barreras de tratamiento y/o remoción pueden estar ubicadas en los sistemas de abastecimiento o en los sistemas de remoción de aguas residuales. Este trabajo se enfocó en las barreras de tratamiento de sistemas de alcantarillado o remoción de aguas residuales.

La presente investigación permitió la aplicación de tecnologías avanzadas de detección de PFCEPs a través de tecnología GC-MS que ha permitido la determinación de una gama más amplia de compuestos y por lo tanto permite una evaluación más completa de contaminantes ambientales, sobre la salud del ecosistema y la evaluación del riesgo en el consumo humano.

Se hace necesario que las tecnologías sean transferidas de manera asequible, para facilitar a los investigadores de los países en desarrollo los análisis y procedimientos analíticos estándar de micro contaminante de modo que las organizaciones que rigen la legislación ambiental establezcan directrices y normas para regular, controlar y prevenir

que microcontaminantes orgánicos que se transfieren al medio ambiente. Los compuestos monitoreados en el agua residual incluyeron ibuprofeno, naproxeno, diclofenaco, aspirina, ketoprofeno, cafeína, galaxolida, tonalida y metil dihidrojasmonato. Se logró desarrollar un método de extracción en fase sólida y determinación por cromatografía de gases y espectrometría de masas (SPE-GC/MS), todas las repeticiones del análisis tuvieron desviación estándar media \leq de 10 %. Las recuperaciones variaron entre 70 % y 120 %. Todos los analitos muestran un rango lineal de 1 ng / L hasta 5,000 ng / L. los coeficientes de determinación (R^2) fueron \geq 0.980 utilizando 5 niveles de concentración ($n = 5$). El límite de cuantificación (LOQ) fue de 0.1 ng / L a 25 ng / L, teniendo un método robusto, sensible, selectivo y de alta la confianza en la determinación de productos farmacéuticos y de cuidado personal en ambientes acuáticos.

Se demostró que la planta de tratamiento de aguas residuales existente pudo eliminar menos del 50 % del dihidrojasmonato, diclofenaco y galaxolida del agua residual; las concentraciones de aspirina, naproxeno y tonalida sólo fueron reducidas en un 15 % y la cafeína, ibuporfeno y ketoprofeno no fueron removidos. Estos resultados proporcionaron información base para decidir sobre la necesidad de tratamientos complementarios para los efluentes de estos sistemas de tratamiento.

En segundo lugar se realizó la evaluación del comportamiento de nueve sistemas de CWS adecuados en la PTAR de La Florida, mediante las jornadas de muestreo realizadas durante un periodo de 4 meses iniciando en enero del 2015. El objetivo general de la investigación buscó establecer la incidencia de los factores de tipo de flujo y tipo de plantación, en la capacidad de remoción de los diferentes contaminantes farmacéuticos (el ibuprofeno, el naproxeno, la aspirina, y el ketoprofeno), estimulantes (cafeína), y productos de cuidado personal (galaxolida, tonalida). Los humedales experimentados, presentaron en general promedios de remoción superiores al 60 % e incluso llegando a valores promedio por encima del 90 %. Exceptuando la cafeína, en los humedales verticales plantados H1 y H5, donde se obtuvieron las remociones más bajas del 16 % y 35 % respectivamente. Esto plantea que la principal ruta de degradación

es la fofolítica, y que los CWS no plantados serían la mejor elección como tratamiento terciario en la PTAR La Florida, dadas las ventajas únicas de costo, operación y mantenimiento en comparación con los procesos convencionales de tratamiento de aguas residuales.

Se necesitan medidas adecuadas para masificar y mejorar los procesos de eliminación del riesgo que representan los PFCPs y así evitar su descarga en el medio acuático y prevenir los impactos sobre los ecosistemas y la salud humana. Se observa que no existen patrones de abordaje entre las diversas disciplinas que conduzca a las opciones de minimizar el riesgo de los PFCPs. Se requiere una integración de las diversas disciplinas, a través de un abordaje holístico, que faciliten la investigación de manera integral, las ciencias ambientales se constituyen como una alternativa para el estudio y solución de la problemática de los PFCPs, para proteger el ser humano y el ecosistema natural mediante la comprensión de los procesos biofísicos y socioculturales implícitos.

Los humedales construidos están atrayendo cada vez más atención a su aplicación para la eliminación de PFCPs a partir de aguas residuales dado su gran potencial de ser utilizado como un sistema de tratamiento secundario y terciario. Sin embargo, los datos publicados en los países en vías de desarrollo siguen siendo escasos y en la actualidad este tipo de investigaciones son demostraciones convincentes para aportar en el entendimiento de los CWS en estas aplicaciones. Es necesario explorar las influencias de ciertos parámetros importantes a nivel de gran escala y tropical como (diseño de configuración, modo hidráulico, temperatura y estacionalidad, el pH, el oxígeno y el potencial redox, etc.).

Se recomienda avanzar en este interesante estudio a condiciones controladas y en escala piloto, en especial bajo el concepto de tecnologías híbridas (PAOs + humedales). Porque así se puede dar explicaciones a los múltiples interrogantes que en esta tesis quedan como recomendaciones al no poder ser explicados completamente dado las condiciones de ser a gran escala.

BIBLIOGRAFÍA

- Adams, C., Loftin, K. A., Asce, M., Wang, Y., Loftin, K., & Meyer, M. (2002). Removal of Antibiotics from Surface and Distilled Water in Conventional Water Treatment Processes Removal of Antibiotics from Surface and Distilled Water in Conventional Water Treatment Processes. *Environmental Engineering*, (MARCH), 253–260.
- Adler, P., Steger-Hartmann, T., & Kalbfus, W. (2001). Vorkommen natürlicher und synthetischer östrogenen Steroide in Wässern des süd- und mitteldeutschen Raumes. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*, 29(4), 227.
- Aherne, G. W., English, J., & Marks, V. (1985). The role of immunoassay in the analysis of microcontaminants in water samples. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 9(1), 79–83.
- Ahlborg, U. G., Lipworth, L., Titus-Ernstoff, L., Hsieh, C.-C., Hanberg, A., Baron, J., ... Adami, H.-O. (1995). Organochlorine Compounds in Relation to Breast Cancer, Endometrial Cancer, and Endometriosis: An Assessment of the Biological and Epidemiological Evidence. *Critical Reviews in Toxicology*, 25(6), 463–531.
- Altieri, M. A. (1995). *Agroecology: the science of sustainable agriculture*. BOOK, Instituto Hondureño del Café, Tegucigalpa (Honduras). IICA, Guatemala (Guatemala). PROMECAFE.
- Arias, C. A., & Brix, H. (2003). Humedales artificiales para el tratamiento de aguas residuales. *Ciencia E Ingeniería Neogranadina*, 13, 17–24.
- Arias, F. (2009). *Caracterización química y mineralógica de suelos cultivos en banano (Musa AAA) en la zona Caribe de Costa Rica*. Universidad de Costa Rica.
- Armstrong, D. W., Chang, C. D., & Li, W. Y. (1990). Relevance of enantiomeric separations in food and beverage analyses. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 38(8), 1674–1677.
- Arslan-Alaton, I., & Caglayan, A. E. (2006). Toxicity and biodegradability assessment of raw and ozonated procaine penicillin G formulation effluent. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 63(1), 131–140.
- AshaRani, P. V., Low Kah Mun, G., Hande, M. ., & Valiyaveettil, S. (2009). Cytotoxicity

- and Genotoxicity of Silver Nanoparticles in Human Cells. *ACS Nano*, 3(2), 279–290.
- Ashby, J., Houthoff, E., Kennedy, S. J., Stevens, J., Bars, R., Jekat, F. W., ... Randall, G. L. (1997). The challenge posed by endocrine-disrupting chemicals. *Environmental Health Perspectives*, 105(2), 164–169.
- Ávila, C., Bayona, J. M., Martín, I., Salas, J. J., & García, J. (2015). Emerging organic contaminant removal in a full-scale hybrid constructed wetland system for wastewater treatment and reuse. *Ecological Engineering*, 80, 108–116.
- Ávila, C., & García, J. (2015). Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) in the Environment and Their Removal from Wastewater through Constructed Wetlands. In *Comprehensive Analytical Chemistry* (Vol. 67, pp. 195–244). Elsevier.
- 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.
- Azzouz, A., & Ballesteros, E. (2012). Combined microwave-assisted extraction and continuous solid-phase extraction prior to gas chromatography–mass spectrometry determination of pharmaceuticals, personal care products and hormones in soils, sediments and sludge. *Science of The Total Environment*, 419, 208–215.
- Baronti, C., Curini, R., D’Ascenzo, G., Di Corcia, A., Gentili, A., & Samperi, R. (2000). Monitoring Natural and Synthetic Estrogens at Activated Sludge Sewage Treatment Plants and in a Receiving River Water.
- Barragan, M., & Valdés, R. (2011). *Lineamientos de participación comunitaria en el manejo de un área protegida, como alternativa de manejo incluyente del territorio: una aproximación desde el conflicto ambiental por la conservación de la naturaleza en la cuenca media del río Otún*. Universidad Tecnológica de Pereira.
- Baylis, J., & Smith, S. (2005). *La globalización de la política mundial* (e). Oxford University Press.
- Bedner, M., & MacCrehan, W. A. (2006). Transformation of Acetaminophen by Chlorination Produces the Toxicants 1,4-Benzoquinone and N-Acetyl-p-

- benzoquinone Imine. *Environmental Science & Technology*, 40(2), 516–522.
- Belmont, M. A., & Metcalfe, C. D. (2003). Feasibility of using ornamental plants (*Zantedeschia aethiopica*) in subsurface flow treatment wetlands to remove nitrogen, chemical oxygen demand and nonylphenol ethoxylate surfactants—a laboratory-scale study. *Ecological Engineering*, 21(4), 233–247.
- Benites, A. Y. (2007). *Manejo participativo de los recursos naturales basado en la identificación de servicios ecosistémicos en la cuenca del río Otún – Pereira, Colombia*. Centro Agronómico Tropical de Investigación y Enseñanza. CATIE.
- Bernhard, M., Müller, J., & Knepper, T. P. (2006). Biodegradation of persistent polar pollutants in wastewater: Comparison of an optimised lab-scale membrane bioreactor and activated sludge treatment. *Water Research*, 40(18), 3419–3428.
- Bolong, N., Ismail, A. F., Salim, M. R., & Matsuura, T. (2009). A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. *Desalination*, 239(1–3), 229–246.
- Boxall, A. (2012). New and Emerging Water Pollutants arising from agriculture. *OECD Report*, 1–48.
- Boxall, A. B. A., Rudd, M. A., Brooks, B. W., Caldwell, D. J., Choi, K., Hickmann, S., ... Van Der Kraak, G. (2012). Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment: What Are the Big Questions? *Environmental Health Perspectives*, 120(9), 1221–1229.
- Boxall, A. B., Kolpin, D. W., Halling-Sørensen, B., & Tolls, J. (2003). Are veterinary medicines causing environmental risks? *Environmental Science & Technology*, 37(15), 286A–294A.
- Boyd, G. R., Reemtsma, H., Grimm, D. A., & Mitra, S. (2003). Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in surface and treated waters of Louisiana, USA and Ontario, Canada. *Science of the Total Environment*, 311(1–3), 135–149.
- Briassoulis, H. (1989). Theoretical orientations in environmental planning: An inquiry into alternative approaches. *Environmental Management*, 13(4), 381–392.
- Brix, H., & Arias, C. A. (2005). The use of vertical flow constructed wetlands for on-site treatment of domestic wastewater: New Danish guidelines. *Ecological Engineering*,

25(5), 491–500.

- Brix, H., & Schierup, H.-H. (1989). The use of aquatic macrophytes in water-pollution control. *Ambio. Stockholm*, 18(2), 100–107. JOUR.
- Brown, K. D., Kulis, J., Thomson, B., Chapman, T. H., & Mawhinney, D. B. (2006). Occurrence of antibiotics in hospital, residential, and dairy effluent, municipal wastewater, and the Rio Grande in New Mexico. *Science of The Total Environment*, 366(2), 772–783.
- Büllingen, F., & Hillebrand, A. (2005). *Zielgruppenanalyse zur differenzierten Information über Mobilfunk und Gesundheit Studie für das Bundesamt für Strahlenschutz (BfS)*.
- Buser, H.-R., Müller, M. D., & Theobald, N. (1998). Occurrence of the Pharmaceutical Drug Clofibric Acid and the Herbicide Mecoprop in Various Swiss Lakes and in the North Sea.
- Buser, H.-R., Poiger, T., & Müller, M. D. (1999). Occurrence and Environmental Behavior of the Chiral Pharmaceutical Drug Ibuprofen in Surface Waters and in Wastewater. *Environmental Science & Technology*, 33(15), 2529–2535.
- Calheiros, C. S. C., Quitério, P. V. B., Silva, G., Crispim, L. F. C., Brix, H., Moura, S. C., & Castro, P. M. L. (2012). Use of constructed wetland systems with *Arundo* and *Sarcocornia* for polishing high salinity tannery wastewater. *Journal of Environmental Management*, 95(1), 66–71.
- CARDER. Plan de Ordenamiento, Prevención de desastres y Saneamiento Ambiental del Tramo Urbano del Río Otún (1986).
- CARDER. (2008). Corporación Autónoma Regional de Risaralda. Diagnósticos de Riesgos Ambientales municipio de Pereira, Risaralda. Retrieved from <http://www.carder.gov.co/intradocuments/webExplorer/diagn-esticos-riesgos-ambientales>
- CARDER. ACUERDO No 04 Por el cual se adoptan mecanismos para la ejecución, seguimiento y evaluación del Plan de Ordenación (2009).
- Cardinal, P., Anderson, J. C., Carlson, J. C., Low, J. E., Challis, J. K., Beattie, S. A., ... Wong, C. S. (2014). Macrophytes may not contribute significantly to removal of nutrients, pharmaceuticals, and antibiotic resistance in model surface constructed

- wetlands. *Science of The Total Environment*, 482–483, 294–304.
- Cardona, A., & Giraldo, L. (2008). *Evaluación del grado de contaminación por pesticidas organofosforados de la cuenca del Río Otún, departamento de Risaralda*. Universidad Tecnológica de Pereira. Colombia.
- Cardona, J. ., & Sánchez, C. . (2007). *Montaje de una Técnica de Cromatografía de Gases Capilar para el Análisis de Trihalometanos en Agua Tratada*. Universidad Tecnológica de Pereira. Colombia.
- Carlsen, E., Giwercman, A., Keiding, N., & Skakkebaek, N. E. (1995). Declining semen quality and increasing incidence of testicular cancer: is there a common cause? *Environmental Health Perspectives*, (Suppl 7), 137–9.
- Carlsson, G., & Norrgren, L. (2004). Synthetic musk toxicity to early life stages of zebrafish (*Danio rerio*). *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 46(1), 102–5.
- Chen, Y., Wen, Y., Cheng, J., Xue, C., Yang, D., & Zhou, Q. (2011). Effects of dissolved oxygen on extracellular enzymes activities and transformation of carbon sources from plant biomass: implications for denitrification in constructed wetlands. *Bioresource Technology*, 102(3), 2433–40.
- Choudhary, A. K., Kumar, S., & Sharma, C. (2011). Constructed wetlands: An option for pulp and paper mill wastewater treatment, 10(10), 3023–3037.
- 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.
- Colborn, T., Dumanoski, D., & Myers, J. . (1997). *Our Stolen Future: Are We Threatening Our Fertility, Intelligence, and Survival?--A Scientific Detective Story*. (Plume, Ed.) (Reprint).
- Comeau, F., Surette, C., Brun, G. L., & Losier, R. (2008). The occurrence of acidic drugs and caffeine in sewage effluents and receiving waters from three coastal watersheds in Atlantic Canada. *Science of The Total Environment*, 396(2), 132–146.
- Comisión Europea. (2000). La Historia de la Unión Europea. Retrieved from

https://europa.eu/european-union/about-eu/history/2000-2009/2000_es

- Conkle, J. L., White, J. R., & Metcalfe, C. D. (2008). Reduction of pharmaceutically active compounds by a lagoon wetland wastewater treatment system in Southeast Louisiana. *Chemosphere*, 73(11), 1741–1748.
- CONPES. (2016). Política de Gestión del Riesgo Asociado al Uso de Sustancias Químicas. Bogotá, D.C: Consejo Nacional de Política Económica y Social, CONPES.
- Cooper, P. F., Job, G. D., Green, M. B., & Shutes, R. B. E. (1996). *Reed beds and constructed wetlands for wastewater treatment*. BOOK, Water Research Centre Swindon, UK.
- Cottin, N., & Merlin, G. (2008). Removal of PAHs from laboratory columns simulating the humus upper layer of vertical flow constructed wetlands. *Chemosphere*, 73(5), 711–6.
- Daskalopoulos, E., Badr, O., & Probert, S. . (1997). Economic and Environmental Evaluations of Waste Treatment and Disposal Technologies for Municipal Solid Waste. *Applied Energy*, 58(4), 209–255.
- Daughton, C. . (2005). “Emerging” Chemicals as Pollutants in the Environment: a 21st Century Perspective. *Renewable Resources Journal*, 23(4), 18.
- Daughton, C. ., & Jones-Lepp, T. . (2001). *Pharmaceuticals and Care Products in the Environment* (Vol. 791). Washington, DC: American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/bk-2001-0791>
- Daughton, C. ., & Scuderi, M. . (2016). Pharmaceutical and Personal Care Products (PPCPs): Bibliographic Database of Relevant Published Literature. *Science of The Total Environment*, 562, 391–426.
- Daughton, C. G. (2004). Non-regulated water contaminants: Emerging research. *Environmental Impact Assessment Review*, 24(7–8), 711–732.
- Daughton, C. G., & Ternes, T. A. (1999). Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change? *Environmental Health Perspectives*, (Suppl 6), 907–38.
- Davies, L. C., Pedro, I. S., Ferreira, R. A., Freire, F. G., Novais, J. M., & Martins-Dias, S. (2008). Constructed wetland treatment system in textile industry and sustainable

- development. *Water Science & Technology*, 58(10), 2017.
- de Carvalho, P. N. (2012). *Implementation of methodologies for removal of veterinary pharmaceuticals residues from WWTPs effluents of the livestock industry*. Porto.
- De Jong, J. (1976). The purification of wastewater with the aid of rush or reed ponds. *Biological Control of Water Pollution*(ed. Tourbier, J., and Pierson, R. W., Jr.), University of Pennsylvania Press 1976. P 133-139, 7 Fig, 5 Tab, 5 Ref. JOUR.
- Desbrow, C., Routledge, E. J., Brighty, G. C., Sumpter, J. P., & Waldock, M. (1998). Identification of Estrogenic Chemicals in STW Effluent. 1. Chemical Fractionation and in Vitro Biological Screening. *Environmental Science & Technology*, 32(11), 1549–1558.
- Dietrich, D., & Hitzfeld, B. (2004). Bioaccumulation and Ecotoxicity of Synthetic Musks in the Aquatic Environment. *The Handbook of Environmental Chemistry Part X*, 3(2004), 233–244.
- Dietrich, D. R., & Chou, Y.-J. (2001). Ecotoxicology of Musks. In *Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment: Scientific and Regulatory* (pp. 156–167).
- Doerr-Macewen, N. A. (2007). *The Management of Human Pharmaceuticals in the Environment*. University of Waterloo .
- DOEU. Reglamento (CCE) No 1223/2009 del Parlamento Europeo y del Consejo sobre los Productos Cosméticos (2009). Diario Oficial de la Unión Europea.
- Dordio, A., Carvalho, A. J. P., Teixeira, D. M., Dias, C. B., & Pinto, A. P. (2010). Removal of pharmaceuticals in microcosm constructed wetlands using *Typha* spp. and LECA. *Bioresource Technology*, 101(3), 886–892.
- EEA. (2015). Water stress — European Environment Agency. Retrieved from <http://www.eea.europa.eu/themes/water/wise-help-centre/glossary-definitions/water-stress>
- Efremov, E. V, Ariese, F., & Gooijer, C. (2008). Achievements in resonance Raman spectroscopy review of a technique with a distinct analytical chemistry potential. *Analytica Chimica Acta*, 606(2), 119–34.
- Ellis, J. B. (2006). Pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in urban receiving waters. *Environmental Pollution*, 144(1), 184–189.

- Eurostat. (2014). Chemicals production statistics - Statistics Explained. Retrieved from http://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Chemicals_production_statistics
- Fent, K., Weston, A. A., & Caminada, D. (2006). Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquatic Toxicology*, 76(2), 122–159.
- Fisher, P. M. J., & Scott, R. (2008). Evaluating and controlling pharmaceutical emissions from dairy farms: a critical first step in developing a preventative management approach. *Journal of Cleaner Production*, 16(14), 1437–1446.
- Franke, S., Hildebrandt, S., Schwarzbauer, J., Link, M., & Francke, W. (1995). Organic compounds as contaminants of the Elbe River and its tributaries. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 353(1), 39–49.
- Fromme, H., Lahrz, T., Piloty, M., Gebhart, H., Oddoy, A., & Ruden, H. (2004). Occurrence of phthalates and musk fragrances in indoor air and dust from apartments and kindergartens in Berlin (Germany). *Indoor Air*, 14(3), 188–195.
- Gallopin, G. C. (2003). *Sostenibilidad y desarrollo sostenible : un enfoque sistémico*. ECLAC, División de Desarrollo Sostenible y Asentamientos Humanos.
- García, J., Rousseau, D. P. L., Mora, J., Lesage, E., Matamoros, V., Bayona, J. M., & García, J. (2010). Contaminant Removal Processes in Subsurface-Flow Constructed Wetlands: A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 40, 561–661.
- Gardinali, P. R., & Zhao, X. (2002). Trace determination of caffeine in surface water samples by liquid chromatography–atmospheric pressure chemical ionization–mass spectrometry (LC–APCI–MS). *Environment International*, 28(6), 521–528.
- Garrison, A. W., Pope, J. D., & Allen, F. R. (1976). GC/MS analysis of organic compounds in domestic wastewaters. *Identification and Analysis of Organic Pollutants in Water*, 517–556. JOUR.
- Gartiser, S., Urich, E., Alexy, R., & Kümmerer, K. (2007). Anaerobic inhibition and biodegradation of antibiotics in ISO test schemes. *Chemosphere*, 66(10), 1839–1848.
- Gatermann, R., Biselli, S., Hühnerfuss, H., Rimkus, G. G., Hecker, M., & Karbe, L. (2002).

- Synthetic Musks in the Environment. Part 1: Species-Dependent Bioaccumulation of Polycyclic and Nitro Musk Fragrances in Freshwater Fish and Mussels. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 42(4), 437–446.
- Gatermann, R., Hühnerfuss, H., Rimkus, G., Wolf, M., & Franke, S. (1995). The distribution of nitrobenzene and other nitroaromatic compounds in the North Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 30(3), 221–227.
- Geyer, H. J., Scheunert, I., Bruggemann, R., Matthies, M., Steinberg, C. E. W., Zitko, V., ... Garrison, W. (1994). The Relevance of Aquatic Organisms' Lipid Content to the Toxicity of Lipophilic Chemicals: Toxicity of Lindane to Different Fish Species. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 28(1), 53–70.
- Giannuzzo, A. N. (2010). Los estudios sobre el ambiente y la ciencia ambiental. *Scientle Studia*, 8(1), 129–56.
- Gill, W. B., Schumacher, G. F., Bibbo, M., Straus, F. H., & Schoenberg, H. W. (1979). Association of diethylstilbestrol exposure in utero with cryptorchidism, testicular hypoplasia and semen abnormalities. *The Journal of Urology*, 122(1), 36–9.
- Gillesby, B. E., & Zacharewski, T. R. (1998). Exoestrogens: Mechanisms of action and strategies for identification and assessment. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 17(1), 3–14.
- Glassmeyer, S. T., Furlong, E. T., Kolpin, D. W., Jeffery D. Cahill, Steven D. Zaugg, A., Werner, S. L., ... Kryak, D. D. (2005). Transport of Chemical and Microbial Compounds from Known Wastewater Discharges: Potential for Use as Indicators of Human Fecal Contamination. *Environmental Science & Technology*, 39(14), 5157–5169.
- Göbel, A., Mc Ardell, C. S., Suter, M., & Giger, W. (2004). Trace Determination of Macrolide and Sulfonamide Antimicrobials, a Human Sulfonamide Metabolite, and Trimethoprim in Wastewater Using Liquid Chromatography Coupled to Electrospray Tandem Mass Spectrometry. *Analytica Chemistry*, 76(16), 4756–4764.
- Goldstein, B. D. (1999). The precautionary principle and scientific research are not antithetical. *Environmental Health Perspectives*, 107(12), A594-5.
- Gómez, V., Larrechi, M. S., & Callao, M. P. (2007). Kinetic and adsorption study of acid

- dye removal using activated carbon. *Chemosphere*, 69(7), 1151–1158.
- Googy, J. (1996). Man and the Natural World: Reflections on History and Anthropology. *Environment and History*, 2(3), 255–269.
- Götz, K., Benzing, C., Deffner, J., & Keil, F. (2012). *Handbook Communication Strategies for Sharpening Environmental Awareness in the Handling of Pharmaceutical Drugs*. Umweltbundesamt.
- Grassi, M., Rizzo, L., & Farina, A. (2013). Endocrine disruptors compounds, pharmaceuticals and personal care products in urban wastewater: implications for agricultural reuse and their removal by adsorption process. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(6), 3616–3628.
- Gros, M., Petrović, M., & Barceló, D. (2006). Development of a multi-residue analytical methodology based on liquid chromatography–tandem mass spectrometry (LC–MS/MS) for screening and trace level determination of pharmaceuticals in surface and wastewaters. *Talanta*, 70(4), 678–690.
- Gros, M., Petrović, M., Ginebreda, A., & Barceló, D. (2010). Removal of pharmaceuticals during wastewater treatment and environmental risk assessment using hazard indexes. *Environment International*, 36(1), 15–26.
- Guasch, H., Ginebreda, A., Geiszinger, A., & Agbo, S. (2012). *Emerging and priority pollutants in rivers : bringing science into river management plans*. Springer.
- Guerra, P., Kim, M., Shah, A., Alaei, M., & Smyth, S. A. (2014). Occurrence and fate of antibiotic, analgesic/anti-inflammatory, and antifungal compounds in five wastewater treatment processes. *Science of The Total Environment*, 473, 235–243.
- Gumbricht, T. (1992). Tertiary wastewater treatment using the root-zone method in temperate climates. *Ecological Engineering*, 1(3), 199–212.
- Guzmán, S. . (2010). *Valoración de un sistema productivo agropecuario priorizado y su relación con los servicios ecosistémicos en cuenca del río Otún*. Pontificia Universidad Javeriana. Colombia.
- Guzmán, S. L., & Palacios, M. T. (2007). Taller para la identificación de instrumentos de política para la gestión de bienes y servicios ambientales en sistemas productivos en la cuenca del Río Otún; ayuda de memoria. *Bogotá, Colombia, CIEBREG*,

Instituto Alexander von Humboldt, Grupo Políticas Intersectoriales, 12.

- Halling-Sørensen, B. (2001). Inhibition of aerobic growth and nitrification of bacteria in sewage sludge by antibacterial agents. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 40(4), 451–60.
- Hao, C., Zhao, X., & Yang, P. (2007). GC-MS and HPLC-MS analysis of bioactive pharmaceuticals and personal-care products in environmental matrices. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 26(6), 569–580.
- Heberer, T., Schmidt-Bäumler, K., Stan, H., Heberer, T., Kathrin Schmidt-Bäumler, D.-L., & Stan, H.-J. (1998). Occurrence and Distribution of Organic Contaminants in the Aquatic System in Berlin. Part I: Drug Residues and other Polar Contaminants in Berlin Surface and Groundwater. *Acta Hydrochim. Hydrobiol*, 26.
- Heers, D.-I. F. H. M. (2006). Constructed wetlands under different geographic conditions: Evaluation of the suitability and criteria for the choice of plants including productive species. DISS, Hamburg University of Technology.
- Herbst, A. L., Ulfelder, H., & Poskanzer, D. C. (1971). Adenocarcinoma of the vagina. Association of maternal stilbestrol therapy with tumor appearance in young women. *The New England Journal of Medicine*, 284(15), 878–81.
- Hignite, C., & Azarnoff, D. L. (1977). Drugs and drug metabolites as environmental contaminants: chlorophenoxyisobutyrate and salicylic acid in sewage water effluent. *Life Sciences*, 20(2), 337–341. JOUR.
- Hijosa, M., Matamoros, V., Martín-Villacorta, J., Bécares, E., & Bayona, J. M. (2010). Assessment of full-scale natural systems for the removal of PPCPs from wastewater in small communities. *Water Research*, 44(5), 1429–1439.
- Hijosa, M., Matamoros, V., Sidrach-Cardona, R., Martín-Villacorta, J., Bécares, E., & Bayona, J. M. (2010). 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.
- Hijosa, M., Sidrach, R., & Bécares, E. (2012). Comparison of interannual removal variation of various constructed wetland types. *Science of The Total Environment*, 430, 174–183.

- Hijosa, M., Sidrach, R., Martín, J., Cruz, M., Bayona, J. M., & Bécares, E. (2011). Statistical modelling of organic matter and emerging pollutants removal in constructed wetlands. *Bioresource Technology*, *102*(8), 4981–4988.
- Hirsch, R., Ternes, T., Haberer, K., & Kratz, K.-L. (1999). Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. *Science of The Total Environment*, *225*(1), 109–118.
- Hoffmann, H., Platzer, C., Winker, M., & von Muench, E. (2011). Technology Review of Constructed Wetlands - Subsurface flow constructed wetlands for greywater and domestic wastewater treatment, 35.
- Holling, C. S. (1978). *Adaptive environmental assessment and management*. (United Nations Environment Programme., Ed.). International Institute for Applied Systems Analysis.
- Huang, S.-B., Stanton, J. S., Lin, Y., & Yokley, R. A. (2003). Analytical method for the determination of atrazine and its dealkylated chlorotriazine metabolites in water using SPE sample preparation and GC-MSD analysis. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *51*(25), 7252–8.
- Huber, M. M., Göbel, A., Joss, A., Hermann, N., Löffler, D., McArdell, C. S., ... Gunten, U. von. (2005). Oxidation of Pharmaceuticals during Ozonation of Municipal Wastewater Effluents: A Pilot Study. *Environmental Science & Technology*, *39*(11), 4290–4299.
- Huerta-Fontela, M., Galceran, M. T., & Ventura, F. (2008). Stimulatory Drugs of Abuse in Surface Waters and Their Removal in a Conventional Drinking Water Treatment Plant. *Environmental Science & Technology*, *42*(18), 6809–6816.
- Hussain, S. A., & Prasher, S. O. (2011). Understanding the Sorption of Ionophoric Pharmaceuticals in a Treatment Wetland. *Wetlands*, *31*(3), 563–571.
- Igos, E., Benetto, E., Venditti, S., Kohler, C., Cornelissen, A., Moeller, R., & Biwer, A. (2012). Is it better to remove pharmaceuticals in decentralized or conventional wastewater treatment plants? A life cycle assessment comparison. *Science of The Total Environment*, *438*, 533–540.
- Imfeld, G., Braeckevelt, M., Kusch, P., & Richnow, H. H. (2009). Monitoring and assessing processes of organic chemicals removal in constructed wetlands.

Chemosphere, 74(3), 349–362.

Janna, H. (2011). *Occurrence and removal of emerging contaminants in wastewaters*.

Brunel University Institute for the Environment PhD Theses.

Jiang, J.-Q., Zhou, Z., & Sharma, V. K. (2013). Occurrence, transportation, monitoring and treatment of emerging micro-pollutants in waste water — A review from global views. *Microchemical Journal*, 110, 292–300.

Jobling, S., Nolan, M., Tyler, C., Brighty, G., & Sumpter, J. (1998). Widespread Sexual Disruption in Wild Fish. *Environmental Science & Technology*, 32(17), 2498–2506.

Kadlec, R. H., & Wallace, S. (2008). *Treatment wetlands*. BOOK, CRC press.

Karunaratne, M. S. A., & Reed, R. C. (2003). Interdiffusion of the platinum-group metals in nickel at elevated temperatures. *Acta Materialia*, 51(10), 2905–2919.

Kimura, K., Hara, H., & Watanabe, Y. (2005). Removal of pharmaceutical compounds by submerged membrane bioreactors (MBRs). *Desalination*, 178(1), 135–140.

King, W. D., & Marrett, L. D. (1996). Case-control study of bladder cancer and chlorination by-products in treated water (Ontario, Canada). *Cancer Causes & Control: CCC*, 7(6), 596–604.

King, W. D., Marrett, L. D., & Woolcott, C. G. (2000). Case-control study of colon and rectal cancers and chlorination by-products in treated water. *Cancer Epidemiology, Biomarkers & Prevention: A Publication of the American Association for Cancer Research, Cosponsored by the American Society of Preventive Oncology*, 9(8), 813–8.

Kolpin, D., Furlong, E., Meyer, M., Thurman, E. M., Barber, L., & Buxton, H. (2002). Pharmaceuticals, Hormones, and Other Organic Wastewater Contaminants in U.S. Streams, 1999-2000: A National Reconnaissance. *Environmental Science & Technology*, 36(2), 1202–1211.

Krishnan, A. V., Stathis, P., Permuth, S. F., Tokes, L., & Feldman, D. (1993). Bisphenol-A: an estrogenic substance is released from polycarbonate flasks during autoclaving. *Endocrinology*, 132(6), 2279–2286.

Kruopienė, J., & Dvarionienė, J. (2007). Pharmaceutical Pathways to the Environment in Lithuania. *Environmental Research, Engineering & Management*, 41(3), 33–39.

- Kümmerer, K. (2004). Resistance in the environment. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, 54(2), 311–320.
- Kümmerer, K. (2009). The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use – present knowledge and future challenges. *Journal of Environmental Management*, 90(8), 2354–2366.
- Larsson, D. G. ., Adolfsson-Erici, M., Parkkonen, J., Pettersson, M., Berg, A. ., Olsson, P.-E., & Förlin, L. (1999). Ethinylloestradiol — an undesired fish contraceptive? *Aquatic Toxicology*, 45(2), 91–97.
- Larsson, D. G. J., de Pedro, C., & Paxeus, N. (2007). Effluent from drug manufactures contains extremely high levels of pharmaceuticals. *Journal of Hazardous Materials*, 148(3), 751–755.
- Lau, M.H. Y., Leung, K. M. Y., Wong, S. W. Y., Wang, H., & Yan, Z. G. (2012). Environmental policy, legislation and management of persistent organic pollutants (POPs) in China. *Environmental Pollution*, 165, 182–192.
- Legendre, P., & Legendre, L. (1998). *Numerical Ecology* (2nd ed.). Elsevier Science.
- Le-Minh, N., Khan, S. J., Drewes, J. E., & Stuetz, R. M. (2010). Fate of antibiotics during municipal water recycling treatment processes. *Water Research*, 44(15), 4295–4323.
- Li, Y., Zhu, G., Ng, W. J., & Tan, S. K. (2014). A review on removing pharmaceutical contaminants from wastewater by constructed wetlands: Design, performance and mechanism. *Science of The Total Environment*, 468, 908–932.
- Llorens, E., Matamoros, V., Domingo, V., Bayona, J. M., & García, J. (2009). Water quality improvement in a full-scale tertiary constructed wetland: Effects on conventional and specific organic contaminants. *Science of The Total Environment*, 407(8), 2517–2524.
- López, J., Vacca, C., Rodríguez, M., Orozco, J., & Holguín, E. (2007). Medicamentos usados durante el embarazo: Proyecto MUDE. *Revista Colombiana de Ciencias Químico Farmacéuticas*, 35(2), 259–262.
- Luo, Y., Guo, W., Ngo, H. H., Nghiem, L. D., Hai, F. I., Zhang, J., ... Wang, X. C. (2014). A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their

- fate and removal during wastewater treatment. *Science of The Total Environment*, 473, 619–641.
- Manzano, O. . (2008). *Valoración económica ambiental, bienes y servicios ambientales, área forestal protectora - cuenca media río Otún*. Univeridad Tecnológica de Pereira-CARDER. Colombia.
- Martinez, M. (2015). *Documentación de la ONU: Medio ambiente*. Naciones Unidas. Biblioteca Dag Hammarskjöld.
- Matamoros, V., Arias, C., Brix, H., & Bayona, J. M. (2007). Removal of Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) from Urban Wastewater in a Pilot Vertical Flow Constructed Wetland and a Sand Filter. *Environmental Science & Technology*, 41(23), 8171–8177.
- Matamoros, V., Arias, C., Brix, H., & Bayona, J. M. (2009). Preliminary screening of small-scale domestic wastewater treatment systems for removal of pharmaceutical and personal care products. *Water Research*, 43(1), 55–62.
- Matamoros, V., & Bayona, J. (2006). Elimination of Pharmaceuticals and Personal Care Products in Subsurface Flow Constructed Wetlands. *Environmental Science & Technology*, 40(18), 5811–5816.
- Matamoros, V., & Bayona, J. M. (2005). Behavior of selected pharmaceuticals in a subsurface flow constructed wetlands: a pilot study. *Environmental Science & Technology*, 39(14), 5449–5454.
- Matamoros, V., Caselles-Osorio, A., García, J., & Bayona, J. M. (2008a). Behaviour of pharmaceutical products and biodegradation intermediates in horizontal subsurface flow constructed wetland. A microcosm experiment. *Science of The Total Environment*, 394(1), 171–176.
- 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.
- 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.

- 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.
- MAVDT. Resolución Número 0371 (2009). Colombia: Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial.
- Mccoll, S., Hicks, J., Craig, L., & Shortreed, J. (2000). *Environmental Helath Risk Management*. (Waterloo, Ed.). Network for Environmental Risk Assessment and Management (NERAM). Institute for Risk Research_.
- Meek, M. ., Booblis, A. ., Crofton. K.M, Heinemeyer, G., van Raaij, M., & Vickers, C. (2011). Risk assessment of combined exposure to multiple chemicals: A WHO/IPCS framework. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, *60*(2), S1–S14.
- Meffe, R., & de Bustamante, I. (2014). Emerging organic contaminants in surface water and groundwater: A first overview of the situation in Italy. *Science of The Total Environment*, *481*, 280–295.
- Meng, P., Pei, H., Hu, W., Shao, Y., & Li, Z. (2014). How to increase microbial degradation in constructed wetlands: Influencing factors and improvement measures. *Bioresource Technology*, *157*, 316–326.
- Metcalfe, C. D., Miao, X.-S., Koenig, B. G., & Struger, J. (2003). Distribution of acidic and neutral drugs in surface waters near sewage treatment plants in the lower Great Lakes, Canada. *Environmental Toxicology and Chemistry*, *22*(12), 2881–9.
- Miege, C., Choubert, J. M., Ribeiro, L., Eusebe, M., & Coquery, M. (2009). Fate of pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment plants. Conception of a database and first results. *Environmental Pollution*, *157*11.
- Ministerio de Ambiente. (2010). Decreto 3930 de 2010, 26.
- Ministerio de Salud. (2014). Ministerio de salud protección social. *Decreto Numero 351*, *2*(49), 1–11.
- Molle, P., Prost-Boucle, S., & Lienard, A. (2008). Potential for total nitrogen removal by combining vertical flow and horizontal flow constructed wetlands: A full-scale experiment study. *Ecological Engineering*, *34*(1), 23–29.
- Mompelat, S., Le Bot, B., & Thomas, O. (2009). Occurrence and fate of pharmaceutical

- products and by-products, from resource to drinking water. *Environment International*, 35(5), 803–814.
- Moore, M. ., Rodgers, J. ., Smith, S., & Cooper, C. . (2001). Mitigation of metolachlor-associated agricultural runoff using constructed wetlands in Mississippi, USA. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 84(2), 169–176.
- Moreno-González, R., Rodríguez-Mozaz, S., Gros, M., Pérez-Cánovas, E., Barceló, D., & León, V. M. (2014). Input of pharmaceuticals through coastal surface watercourses into a Mediterranean lagoon (Mar Menor, SE Spain): Sources and seasonal variations. *Science of The Total Environment*, 490, 59–72.
- Murray, K. E., Thomas, S. M., & Bodour, A. A. (2010). Prioritizing research for trace pollutants and emerging contaminants in the freshwater environment. *Environmental Pollution*, 158(12), 3462–3471.
- Nair, J., Ohshima, H., Malaveille, C., Friesen, M., O’Neill, I. K., Hautefeuille, A., & Bartsch, H. (1986). Identification, occurrence and mutagenicity in Salmonella typhimurium of two synthetic nitroarenes, musk ambrette and musk xylene, in Indian chewing tobacco and betel quid. *Food and Chemical Toxicology: An International Journal Published for the British Industrial Biological Research Association*, 24(1), 27–31.
- Neff, J. M. (1979). *Polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment : sources, fates and biological effects. - Version details - Trove*. London: Applied Science Publishers.
- Niemuth, N. J., & Klaper, R. D. (2015). Emerging wastewater contaminant metformin causes intersex and reduced fecundity in fish. *Chemosphere*, 135, 38–45.
- Nimrod, A. C., & Benson, W. H. (1996). Environmental Estrogenic Effects of Alkylphenol Ethoxylates. *Critical Reviews in Toxicology*, 26(3), 335–364.
- NORMAN. (2012). Network of reference laboratories, research centres and related organisations for monitoring of emerging environmental substances. Retrieved from <http://www.norman-network.net/>
- OECD. (2012). *Water Quality and Agriculture*. OECD Publishing. <https://doi.org/10.1787/9789264168060-en>
- OEU. Directiva 2004/27/CE del Parlamento Europeo y del Consejo que establece un

- Código comunitario sobre medicamento de uso humano (2004). Diario Oficial de la Unión Europea.
- OMS. (2008). Proyecto Fondo Mundial en Colombia. Fondo Mundial de Lucha contra el SIDA, Tuberculosis y Malaria.
- OPS. (2006). Organización Panamericana de la Salud Colombia - Medicamentos. Retrieved from <http://www.col.ops-oms.org/medicamentos/accesomedicamentos.asp>
- Osemwengie, L., Gerstenberger, S., Osemwengie, L. I., & Gerstenberger, S. L. (2004). Levels of Synthetic Musk Compounds in Municipal Wastewater for Potential Estimation of Biota Exposure in Receiving Waters Levels of Synthetic Musk Compounds in Municipal Wastewater for Potential Estimation of Biota Exposure in Receiving Waters. *Journal of Environmental Monitoring*, 6, 533–539.
- Oyonarte, C. A., Durán, F. C., Rodríguez, M. D., Gómez Pérez, C., Guillén Enríquez, J., Hernández Jerez, A., ... Quintana, J. (2007). *Respuesta ante las intoxicaciones agudas por plaguicidas. Manual para el Sanitario Vigilancia Epidemiológica*. España: Conserjería de Salud. Dirección General de Salud Pública y Participación, Servicio de Vigilancia Epidemiológica y Evaluación, Delegación Provincial de Salud de Almería.
- Paredes, D., Vélez, M. E., Kusch, P., & Mueller, R. A. (2007). Effects of type of flow, plants and addition of organic carbon in the removal of zinc and chromium in small-scale model wetlands. *Water Science and Technology*, 56(3).
- Park, N., Vanderford, B. J., Snyder, S. A., Sarp, S., Kim, S. D., & Cho, J. (2009). Effective controls of micropollutants included in wastewater effluent using constructed wetlands under anoxic condition. *Ecological Engineering*, 35(3), 418–423.
- Patiño, Y., Díaz, E., & Ordóñez, S. (2014). Microcontaminantes Emergentes en Aguas: Tipo y Sistemas de Tratamiento. *Avances En Ciencias E Ingeniería*, 5(2), 1–20.
- Pauly, U., Rehfus, S., & Peitzmeier, M. (2006). Years Operational Experience in the Humification of Sewage Sludge in Reed Beds. *Proceedings (2006) Organic Recovery and Biological Treatment, Weimar*. JOUR.
- Paxéus, N. (1996). Organic pollutants in the effluents of large wastewater treatment

- plants in Sweden. *Water Research*, 30(5), 1115–1122.
- Peck, A. M. (2006). Analytical methods for the determination of persistent ingredients of personal care products in environmental matrices. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 386(4), 907–939.
- Pérez Peña, J. (2003). Eficiencia en el Uso de los Medicamentos. *Revista Cubana de Farmacia*, 37(1), 27–30.
- Petrovic, M., Lopez, M. J., Diaz-Cruz, S., Postigo, C., Radjenovic, J., Gros, M., & Barcelo, D. (2009). Fate and removal of pharmaceuticals and illicit drugs in conventional and membrane bioreactor wastewater treatment plants and by riverbank filtration. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 367(1904), 3979–4003.
- Pichon, V. (2000). Solid-phase extraction for multiresidue analysis of organic contaminants in water. *Journal of Chromatography. A*, 885(1–2), 195–215.
- Pietrogrande, M. C., & Basaglia, G. (2007). GC-MS analytical methods for the determination of personal-care products in water matrices. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 26(11), 1086–1094.
- Putschew, A., Miehe, U., Tellez, A. S., & Jekel, M. (2007). Ozonation and reductive deiodination of iopromide to reduce the environmental burden of iodinated X-ray contrast media. *Water Science & Technology*, 56(11), 159–65.
- Quan, C. S., Liu, Q., Tian, W. J., Kikuchi, J., & Fan, S. D. (2005). Biodegradation of an endocrine-disrupting chemical, di-2-ethylhexyl phthalate, by *Bacillus subtilis* No. 66. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 66(6), 702–710.
- Raghav, M., Eden, S., Mitchell, K., & Witte, B. (2013). Contaminants of emerging concern in water. GEN, University of Arizona, Tucson, Ariz, USA.
- Ransanz, A. . (1999). Cambio científico e incomensurabilidad. In *Racionalidad y Cambio Científico* (Paidós Mex, pp. 71–97). México.
- Ratola, N., Cincinelli, A., Alves, A., & Katsoyiannis, A. (2012). Occurrence of organic microcontaminants in the wastewater treatment process. A mini review. *Journal of Hazardous Materials*, 239, 1–18.
- Renn, O. (2007). *Risiko : über den gesellschaftlichen Umgang mit Unsicherheit*. Oekom-

Verl.

- Reyes, C., Hijosa, M., Sidrach, R., Bayona, J. M., & Bécares, E. (2012). Temporal evolution in PPCP removal from urban wastewater by constructed wetlands of different configuration: A medium-term study. *Chemosphere*, *88*(2), 161–167.
- Rimkus, G., Rimkus, B., & Wolf, M. (1994). Nitro musks in human adipose tissue and breast milk. *Chemosphere*, *28*(2), 421–432.
- Rincón, S., & Duque, V. (2014). *Desarrollo de la Técnica por Cromatografía de Gases (GC- FID) y Extracción en Fase Sólida (SPE) para la Deter,omación de Contaminantes Emergentes Tipo Productos de Cuidado Personal*. Universidad Tecnológica de Pereira. Colombia.
- Rivera, C., Valderrama, L. ., Baena, S., PradaPedreros, S., & Chará, J. (2009). Efecto de los Sistemas Productivos Sobre la Calidad del Agua y la Diversidad en ríos de la Ecorregión Cafetera. In *Valoración de la Biodiversidad en la Ecorregión del Eje Cafetero* (Centro de, pp. 111–128). Pereira, Colombia.
- Rohde, G. M. (2010). The revolution of the environmental sciences. In *International Geological Congreso*. CONF.
- Romero, J. . (2004). *Tratamiento de aguas residuales. Teoría y principios de diseño*. (Escuela Colombiana de Ingeniería, Ed.) (Tercera).
- Rowney, N. C., Johnson, A. C., & Williams, R. J. (2009). Cytotoxic drugs in drinking water: a prediction and risk assessment exercise for the thames catchment in the United kingdom. *Environmental Toxicology and Chemistry*, *28*(12), 2733–43.
- Ruhoy, I. S., & Daughton, C. G. (2008). Beyond the medicine cabinet: An analysis of where and why medications accumulate. *Environment International*, *34*(8), 1157–1169.
- Saeed, T., & Sun, G. (2012). A review on nitrogen and organics removal mechanisms in subsurface flow constructed wetlands: Dependency on environmental parameters, operating conditions and supporting media. *Journal of Environmental Management*, *112*, 429–448.
- Sanabria, A. V. (1998). Balance hídrico en la cuenca alta del río Reventazón, Costa Rica. *Revista Geológica de América Central*, (21). JOUR.

- Sanderson, J. T., & Giesy, J. P. (1998). Wildlife toxicology, functional response assays. *Encyclopedia of Environmental Analysis and Remediation*. Wiley, New York, 5272–5297. JOUR.
- Santos, J. L., Aparicio, I., & Alonso, E. (2007). Occurrence and risk assessment of pharmaceutically active compounds in wastewater treatment plants. A case study: Seville city (Spain). *Environment International*, 33(4), 596–601.
- Schramm, K. W., Kaune, A., Beck, B., Thumm, W., Behechti, A., Kettrup, A., & Nickolova, P. (1996). Acute toxicities of five nitromusk compounds in *Daphnia*, algae and photoluminescent bacteria. *Water Research*, 30(10), 2247–2250.
- Sedlak, D. L., Gray, J. L., & Pinkston, K. E. (2000). Peer Reviewed: Understanding Microcontaminants in Recycled Water. *Environmental Science & Technology*, 34(23), 508A–515A.
- Seguí, L. A., Alfranca, Ò., & García, J. (2009). Techno-economical evaluation of water reuse for wetland restoration: a case study in a natural park in Catalonia, Northeastern Spain. *Desalination*, 246(1–3), 179–189.
- Seidel, K. (1961). Zur Problematik der Keim-und Pflanzengewasser. *Verh. Internat. Verein. Limnol*, 14, 1035–1039. JOUR.
- Seidel, K. (1965). Neue Wege zur Grundwasseranreicherung in Krefeld, Vol. II. Hydrobotanische Reinigungsmethode. *GWF Wasser/Abwasser*, 30, 831–833. JOUR.
- Seidel, K. (1966). Reinigung von Gewässern durch höhere Pflanzen. *Naturwissenschaften*, 53(12), 289–297.
- Seidel, K. (1976). Macrophytes and water purification. In Joachim Tourbier and Robert W. Pierson (Ed.), *Biological Control of Water Pollution*. Pennsylvania University.
- Sharma, B. M., Bharat, G. K., Tayal, S., Nizzetto, L., & Larssen, T. (2014). The legal framework to manage chemical pollution in India and the lesson from the Persistent Organic Pollutants (POPs). *Science of The Total Environment*, 490, 733–747.
- Sharpe, R. M., & Skakkebaek, N. E. (1993). Are oestrogens involved in falling sperm counts and disorders of the male reproductive tract? *Lancet*, 341(8857), 1392–5. Retrieved from <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/8098802>

- Shoemaker, L., Dai, T., Koenig, J., & Hantush, M. (2005). *TMDL Model Evaluation and Research Needs*. Cincinnati, Ohio 4: U.S. Environmental Protection Agency.
- Shultz, S., Baral, H. S., Charman, S., Cunningham, A. A., Das, D., Ghalsasi, G. R., ... Prakash, V. (2004). Diclofenac poisoning is widespread in declining vulture populations across the Indian subcontinent. *Proceedings of the Royal Society of London B: Biological Sciences*, 271(Suppl 6), S458–S460.
- Sim, C. H. (2003). *The use of constructed wetlands for wastewater treatment*. BOOK, Wetlands International.
- Snyder, S. A., Villeneuve, D. L., Snyder, E. M., & Giesy, J. P. (2001). Identification and Quantification of Estrogen Receptor Agonists in Wastewater Effluents. *Environmental Science & Technology*, 35(18), 3620–3625.
- Sperling, M. (2012). *Introducción a la calidad del agua y al tratamiento de aguas residuales*. (San Juan de Pasto : Universidad de Nariño ; Universidad Federal de Minas Gerais, Ed.). Retrieved from <http://bdigital.eafit.edu.co:8080/bdng/query/single.xsp?idregistro=2520658>
- Spongberg, A. L., Witter, J. D., Acuña, J., Vargas, J., Murillo, M., Umaña, G., ... Perez, G. (2011). Reconnaissance of selected PPCP compounds in Costa Rican surface waters. *Water Research*, 45(20), 6709–6717.
- Stan, H.-J., Heberer, T., & Linkerhägner, M. (1994). Occurrence of clofibric acid in the aquatic system-- is the use in human medical care the source of the contamination of surface, ground and drinking water? *Vom Wasser. Weinheim*, 83, 57–68. JOUR.
- Stone, K., Bauer, D. C., Black, D. M., Sklarin, P., Ensrud, K. E., & Cummings, S. R. (1998). Hormonal Predictors of Bone Loss in Elderly Women: A Prospective Study. *Journal of Bone and Mineral Research*, 13(7), 1167–1174.
- 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.
- Stumm-Zollinger, E., & Fair, G. M. (1965). Biodegradation of steroid hormones. *Journal - Water Pollution Control Federation*, 37(11), 1506–10.
- Stumpf, M., Ternes, T. A., Wilken, R.-D., Rodrigues, S., & Baumann, W. (1999). Polar

- drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil. *Science of The Total Environment*, 225(1), 135–141.
- Suárez, S., Carballa, M., Omil, F., & Lema, J. M. (2008). How are pharmaceutical and personal care products (PPCPs) removed from urban wastewaters? *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 7(2), 125–138.
- Sundaravadivel, M., & Vigneswaran, S. (2001). Constructed Wetlands for Wastewater Treatment. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 31(4), 351–409.
- Tabak, H. H., Bloomhuff, R. N., & Bunch, R. L. (1981). Steroid Hormones as Water Pollutants. II. Studies on the Persistence and Stability of Natural Urinary and Synthetic Ovulation-Inhibiting Hormones in Untreated and Treated Wastewaters. *Developments in Industrial Microbiology*[*DEV. IND. MICROBIOL.*, 11, 367–376. JOUR.
- Taylor, D. (2010). The pharmaceutical sector — driving change in relation to pharmaceuticals in the environment. In *Pharmaceuticals in the environment - Results of an EEA workshop* (p. 24). Copenhagen: Office for Official Publications of the European Communities.
- Teijon, G., Candela, L., Tamoh, K., Molina-Díaz, A., & Fernández-Alba, A. R. (2010). Occurrence of emerging contaminants, priority substances (2008/105/CE) and heavy metals in treated wastewater and groundwater at Depurbaix facility (Barcelona, Spain). *The Science of the Total Environment*, 408(17), 3584–95.
- Ternes, T. A. (1998). Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water Research*, 32(11), 3245–3260.
- Ternes, T. A., & Hirsch, R. (2000). Occurrence and Behavior of X-ray Contrast Media in Sewage Facilities and the Aquatic Environment. *Environmental Science & Technology*, 34(13), 2741–2748.
- Ternes, T. A., Joss, A., & Siegrist, H. (2004). Peer Reviewed: Scrutinizing Pharmaceuticals and Personal Care Products in Wastewater Treatment. *Environmental Science & Technology*, 38(20), 392A–399A.
- Ternes, T., Joss, A., & Oehlmann, J. (2015). Occurrence, fate, removal and assessment

- of emerging contaminants in water in the water cycle (from wastewater to drinking water). *Water Research*, 72, 1–2.
- Thiere, G., Milenkovski, S., Lindgren, P.-E., Sahlén, G., Berglund, O., & Weisner, S. E. B. (2009). Wetland creation in agricultural landscapes: Biodiversity benefits on local and regional scales. *Biological Conservation*, 142(5), 964–973.
- Thomas, K. V., Dye, C., Schlabach, M., & Langford, K. H. (2007). Source to sink tracking of selected human pharmaceuticals from two Oslo city hospitals and a wastewater treatment works. *Journal of Environmental Monitoring*, 9(12), 1410–8.
- Thorstensen, C., Lode, O., & Christiansen, A. (2000). Development of a solid-phase extraction method for phenoxy acids and bentazone in water and comparison to a liquid-liquid extraction method. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48(12), 5829–33.
- Trapp, S. (2009). Bioaccumulation of Polar and Ionizable Compounds in Plants. In James Devillers (Ed.), *Ecotoxicology Modeling* (pp. 299–353). Springer US.
- Trujillo, M. (2010). *Análisis de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) en la cuenca del rio Otún y en el agua potable de la ciudad de Pereira mediante cromatografía de gases capilar (GC- FID)*. Universidad Tecnológica de Pereira. Colombia.
- Truu, M., Juhanson, J., & Truu, J. (2009). Microbial biomass, activity and community composition in constructed wetlands. *Science of The Total Environment*, 407(13), 3958–3971. <https://doi.org/6>
- U.S Geological Survey. (2015). *Mineral Commodity Summaries*. Reston, Virginia: U.S. Geological Survey.
- UCLA. (2016). Illustrated Glossary of Organic Chemistry - Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS).
- UNEP. (2010). *Clearing the waters. A focus of water quality solutions*. Nursing times (Vol. 96).
- US-EPA. (1997). *Exposure Factors Handbook. Volume I. General Factors*. National Center for Environmental Assessment. Washington D.C.
- US-EPA. (2000). Fish Sampling and Analysis. In *Guidance for Assessing Chemical Contaminant Data for Use in Fish Advisories* (3rd ed., pp. 1–485). Office of Science

- and Technology Office of Water. U.S. Environmental Protection Agency Washington, DC.
- US-EPA. (2014a). Pharmaceuticals and personal care products (PFCPs). U.S.A: United States Environmental Protection Agency. Retrieved from <http://www.epa.gov/ppcp/>
- US-EPA. (2014b). Pharmaceuticals and personal care products (PFCPs). U.S.A: United States Environmental Protection Agency.
- Usma, J. ., & Villegas, C. . (2008). *Evaluación del grado de contaminación por pesticidas organoclorados del Río Otún, Departamento de Risaralda, mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas*. Universidad Tecnológica de Pereira.
- Valdés, A. (2009). *Evaluación de la toxicidad producida por diclofenaco sobre Daphnia magna*. Instituto Politécnico Nacional. Escuela Nacional de Ciencias Biológicas. México.
- van der Aa, N. G. F. M., Kommer, G. J., van Montfoort, J. E., & Versteegh, J. F. M. (2011). Demographic projections of future pharmaceutical consumption in the Netherlands. *Water Science & Technology*, 63(4), 825.
- van der Weert, R., Londoño, M., Arango, S., & Castano, R. D. 1. Plan de ordenamiento, prevención 071 de desastres y saneamiento ambiental del río Otun, Zonificación de riesgos (1986). Tomo II, Hidrología e hidráulica. Carder/Haskoning, Pereira, Colombia.
- Vasudevan, D., Bruland, G. L., Torrance, B. S., Upchurch, V. G., & MacKay, A. A. (2009). pH-dependent ciprofloxacin sorption to soils: Interaction mechanisms and soil factors influencing sorption. *Geoderma*, 151(3–4), 68–76.
- Vazquez-Roig, P., Segarra, R., Blasco, C., Andreu, V., & Picó, Y. (2010). Determination of pharmaceuticals in soils and sediments by pressurized liquid extraction and liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1217(16), 2471–2483.
- Vecchiato, M., Argiriadis, E., Zambon, S., Barbante, C., Toscano, G., Gambaro, A., & Piazza, R. (2015). Persistent Organic Pollutants (POPs) in Antarctica: Occurrence in continental and coastal surface snow. *Microchemical Journal*, 119, 75–82.
- Verbrugh, H. A. (2003). Mapping antibiotic use and resistance in the Netherlands: SWAB

- and NethMap. *The Netherlands Journal of Medicine*, 61(11), 341–2.
- Verlicchi, P., Al Aukidy, M., & Zambello, E. (2012). Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: Removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment-A review. *Science of the Total Environment*.
- 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, 411–425.
- 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, 1281–1306.
- Vörösmarty, C. J., McIntyre, P. B., Gessner, M. O., Dudgeon, D., Prusevich, A., Green, P., ... Davies, P. M. (2010). Global threats to human water security and river biodiversity. *Nature*, 467(7315), 555–561.
- Vymazal, J. (2009). The use constructed wetlands with horizontal sub-surface flow for various types of wastewater. *Ecological Engineering*, 35(1), 1–17.
- Vymazal, J. (2011). Constructed Wetlands for Wastewater Treatment: Five Decades of Experience. *Environmental Science & Technology*, 45(1), 61–69.
- Vymazal, J., & Kröpfelová, L. (2008). *Wastewater treatment in constructed wetlands with horizontal sub-surface flow* (14th ed.). Springer Netherlands.
- Walters, E., McClellan, K., & Halden, R. U. (2010). Occurrence and loss over three years of 72 pharmaceuticals and personal care products from biosolids–soil mixtures in outdoor mesocosms. *Water Research*, 44(20), 6011–6020.
- Wang, B., Dai, G., Deng, S., Huang, J., Wang, Y., & Yu, G. (2015). Linking the environmental loads to the fate of PPCPs in Beijing: Considering both the treated and untreated wastewater sources. *Environmental Pollution*, 202, 153–159.
- Weigel, S., Kuhlmann, J., & Hühnerfuss, H. (2002). Drugs and personal care products as ubiquitous pollutants: occurrence and distribution of clofibric acid, caffeine and DEET in the North Sea. *The Science of the Total Environment*, 295(1–3), 131–41.
- Westerhoff, P., Yoon, Y., Snyder, S., & Wert, E. (2005). Fate of Endocrine-Disruptor,

- Pharmaceutical, and Personal Care Product Chemicals during Simulated Drinking Water Treatment Processes. *Environmental Science & Technology*, 39(17), 6649–6663.
- WHO. (2012). *Pharmaceuticals in drinking-water*. World Health Organization.
- Wilson, M. P., & Schwarzman, M. R. (2016). Toward a new US chemicals policy: rebuilding the foundation to advance new science, green chemistry, and environmental health. *Industrial Chemistry: New Applications, Processes and Systems*, 176. JOUR.
- Winkler, I., & Czigler, I. (1998). Mismatch negativity: deviance detection or the maintenance of the “standard”. *Neuroreport*, 9(17), 3809–13.
- WMO-UNEP. (2013). *Climate Change 2013. The Physical Science Basis*. (T. Stocker, D. Qin, G. Plattner, M. Tignor, S. Allen, A. Nauels, ... P. Midgley, Eds.).
- Wu, C., Huang, X., Witter, J. D., Spongberg, A. L., Wang, K., Wang, D., & Liu, J. (2014). Occurrence of pharmaceuticals and personal care products and associated environmental risks in the central and lower Yangtze river, China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 106, 19–26.
- WWAP. (2015). The United Nations World Water Development Report 2015: Water for a Sustainable World, Facts and Figures. *UN Water Report*, 138.
- WWF. (2015). Toxic Chemicals. Retrieved from http://wwf.panda.org/about_our_earth/teacher_resources/webfieldtrips/toxics/
- Zhang, D. ., Gersberg, R. ., Hua, T., Zhu, J., Tuan, N. ., & Tan, S. . (2012). Pharmaceutical removal in tropical subsurface flow constructed wetlands at varying hydraulic loading rates. *Chemosphere*, 87(3), 273–277.
- 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.
- Zhang, D. Q., Tan, S. K., Gersberg, R. M., Sadreddini, S., Zhu, J., & Tuan, N. A. (2011). Removal of pharmaceutical compounds in tropical constructed wetlands. *Ecological Engineering*, 37(3), 460–464.
- Zhang, K., Wei, Y.-L., & Zeng, E. Y. (2013). A review of environmental and human

exposure to persistent organic pollutants in the Pearl River Delta, South China. *Science of The Total Environment*, 463–464, 1093–1110.

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.

Ziylan, A., & Ince, N. H. (2011). The occurrence and fate of anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals in sewage and fresh water: Treatability by conventional and non-conventional processes. *Journal of Hazardous Materials*, 187(1), 24–36.

Anexos

Anexos 1. Cuadro de diseño - Humedales de Flujo Vertical (HFV)

Ítem	Unidad	Valor	Rango Recomendado
Q_{prom}	l/s	0.19	-
Carga DBO ₅	g/d	645.90	-
Carga N _{total}	g/d	238.58	-
Demanda O ₂	g/d	1671.77	-
Tasa transferencia O ₂	g/m ² /d	60	60 - 120
Área mínima por humedal	m ²	27.86	-
<i>Área por humedal experimental</i>	<i>m²</i>	<i>45.36</i>	<i>-</i>
Número de pulsos de alimentación	Pulsos	8	4 - 12
Carga hidráulica (q)	l/m ² /d	353.33	100 - 120
Carga orgánica	g/m ² /d	14.24	20 - 40

Anexos 2. Cuadro de diseño de Humedales de Flujo Vertical (HFV)

Cuadro de diseño - Humedales de Flujo Vertical (HFV)

Ítem	Unidad	Valor	Rango Recomendado
Q_{prom}	l/s	0.19	-
Carga DBO ₅	g/d	645.90	-
Carga N _{total}	g/d	238.58	-
Demanda O ₂	g/d	1671.77	-
Tasa transferencia O ₂	g/m ² /d	60	60 - 120
Área mínima por humedal	m ²	27.86	-
Área por humedal experimental	m²	45.36	-
Número de pulsos de alimentación	Pulsos	8	4 - 12
Carga hidráulica (q)	l/m ² /d	353.33	100 - 120
Carga orgánica	g/m ² /d	14.24	20 - 40

Anexos 3. Cuadro de diseño Subsuperficia (HFSS) Humedales de Flujo

Ítem	Unidad	Valor		Recomendado
		Grava	Arenón	
Caudal de diseño (Qd)	l/s	0.19		-
Caudal de diseño (Qd)	m ³ /día	16.42		-
DBO₅ aflu. (Co)	mg/l	41.7		-
DBO₅ eflu. (Ce)	mg/l	30		-
In DBO₅ aflu. (Co)	-	3.73		-
In DBO₅ eflu. (Co)	-	3.40		-
Temperatura (T)	°C	20	20	-
Constante a 20°C (K20)	día ⁻¹	1.50	0.59	-
Constante (Kt)	día ⁻¹	1.50	0.59	-
Profundidad (D)	m	0.76	0.76	-
Porosidad medio filtrante (n)	-	0.40	0.32	-
Área superficial (As) – mínima	m ²	11.85	37.58	-
<i>Área a construir</i>	m²	45.36		-
TRH	día	2.10		1 -4
Carga hidráulica	m ³ /ha/día	3619.05		
Carga orgánica superficial	Kg DBO ₅ /ha-día	150.91		< 120

Anexos 4. Cuadro de diseño unidad mixta – HFSS

Ítem	Unidad	Valor		Recomendado
		Grava	Arenón	
Caudal de diseño (Qd)	l/s	0.19		-
Caudal de diseño (Qd)	m ³ /día	16.42		-
DBO ₅ aflu. (Co)	mg/l	41.7		-
DBO ₅ eflu. (Ce)	mg/l	30		-
In DBO ₅ aflu. (Co)	-	3.73		-
In DBO ₅ eflu. (Co)	-	3.40		-
Temperatura (T)	°C	20	20	-
Constante a 20°C (K20)	día ⁻¹	1.50	0.59	-
Constante (Kt)	día ⁻¹	1.50	0.59	-
Profundidad (D)	m	0.76	0.76	-
Porosidad medio filtrante (n)	-	0.40	0.32	-
Área superficial (As) – mínima	m ²	11.85	37.58	-
<i>Área a construir</i>	m²	45.36		-
TRH	día	2.10		1 -4
Carga hidráulica	m ³ /ha/día	3619.05		470 - 1870
Carga orgánica superficial	Kg DBO ₅ /ha-día	150.91		< 120

Anexos 5.Cuadro de diseño unidad mixta – HFS

Ítem	Unidad	Valor	Recomendado
Caudal de diseño (Q)	l/s	0.19	-
Caudal de diseño (Qd)	m ³ /día	16.42	-
DBO₅ afluente	mg/l	41.7	
TRH	día	2	2 a 15
Volumen afluente	m ³	32.83	-
Nivel de agua (h) - promedio	m	0.7	< 0.90
Área superficial (As) - mínima	m ²	46.90	-
Área a construir	m²	47.16	
Carga hidráulica	m ³ /ha-día	3480.92	800
Carga orgánica superficial	Kg DBO ₅ /ha-día	1.97	< 112

Anexos 6.Características del afluente – humedales construidos

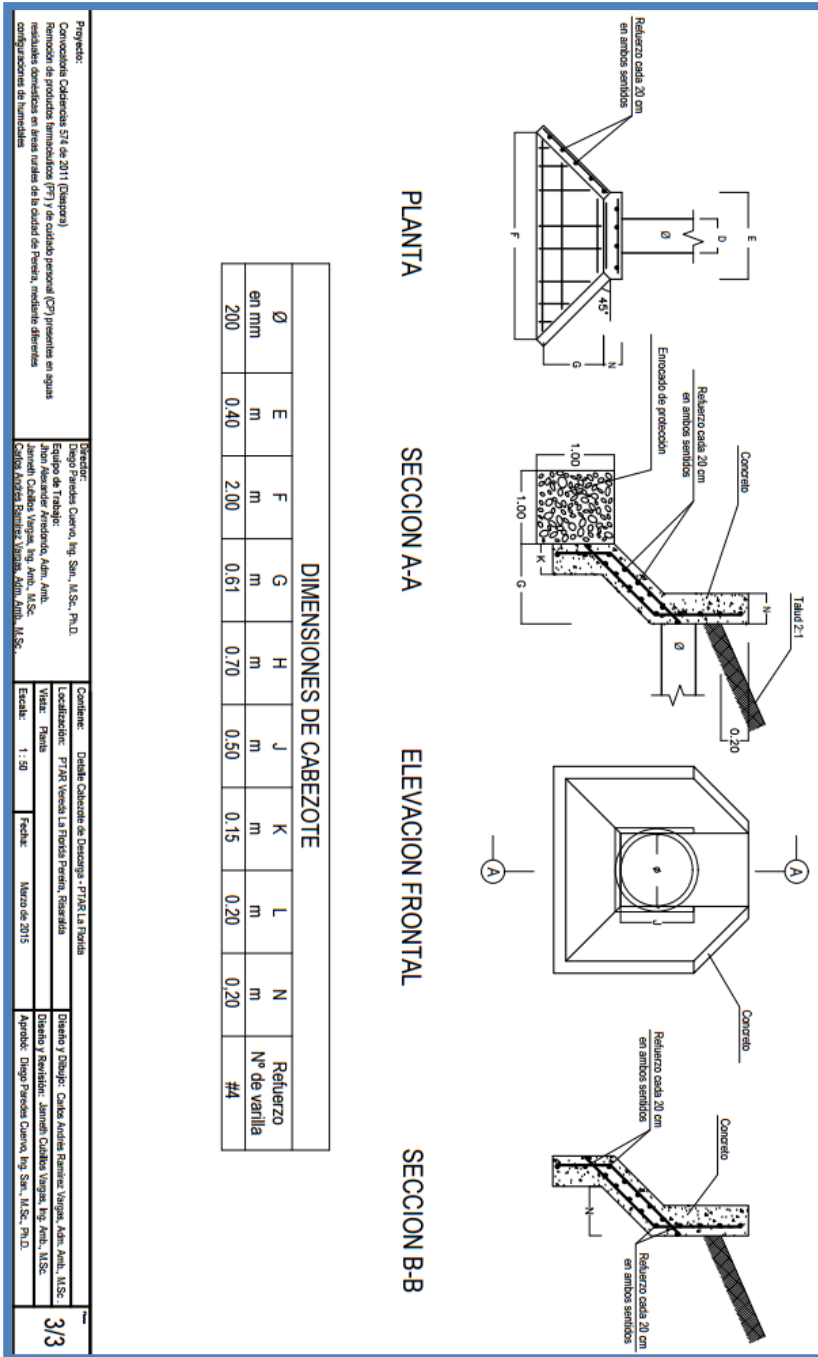
Ítem	Unidad	Efluente		
		Mañana	Tarde	Total
Q_{prom}	l/s	2.12	1.59	-
DBO₅	mg/l	31.9	51.5	-
N_{total}	mg/l	12.4	18.2	-
Carga DBO₅	Kg/5h	1.22	1.47	-
Carga N_{total}	Kg/5h	0.47	0.52	-
Carga DBO₅	Kg/12h	2.92	3.54	-
Carga N_{total}	Kg/12h	1.14	1.25	-
Carga DBO₅	Kg/d	-	-	6.46
Carga N_{total}	Kg/d	-	-	2.39
Carga DBO₅	g/d	-	-	6458.96
Carga N_{total}	g/d	-	-	2385.76

Anexos 7. Proceso de montaje de los humedales





Anexos 8.Plano de cabezote de descarga del humedal sin escala; medidas indicadas



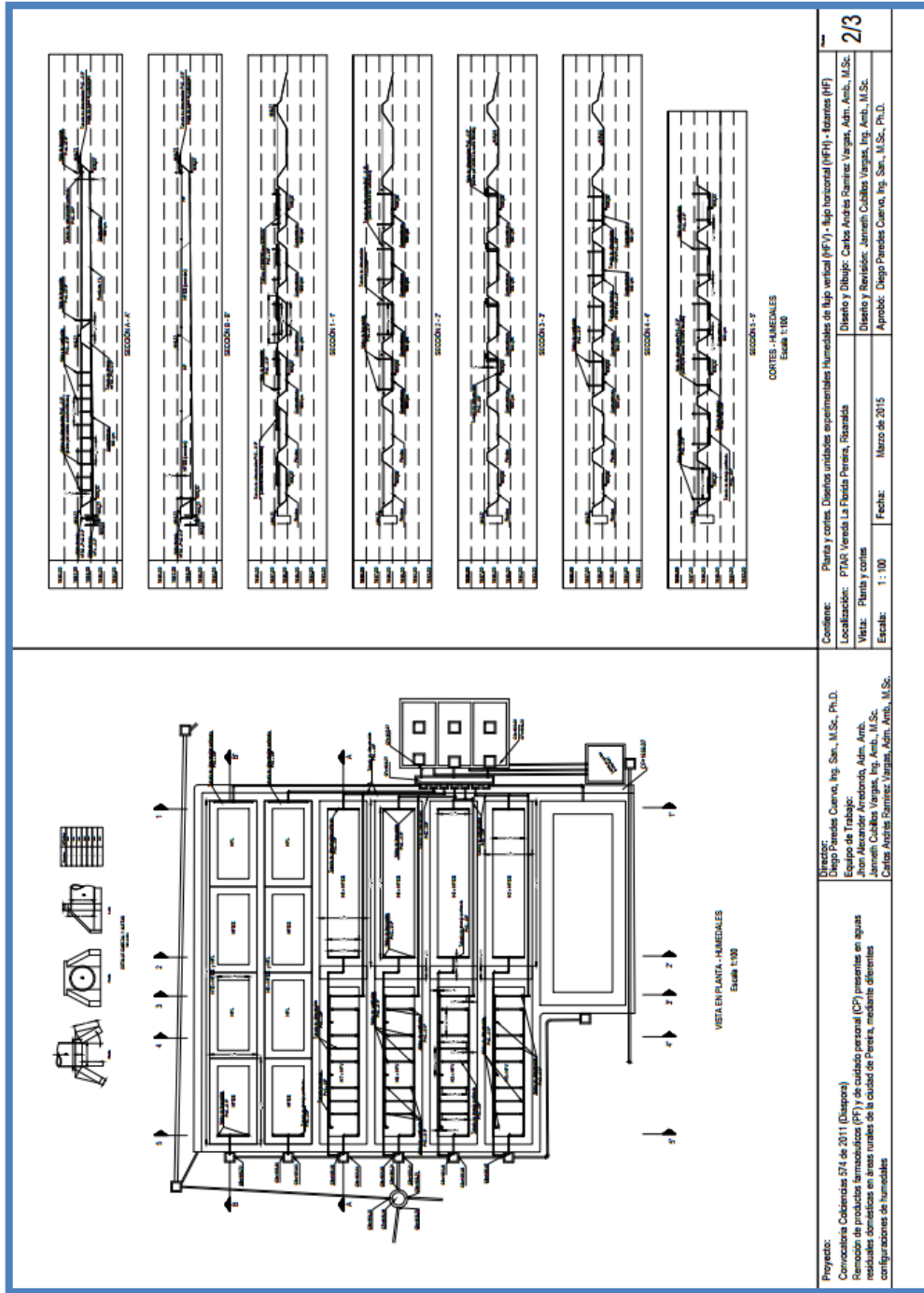
Proyecto:
Comunidad Cuddeñasa S14 de 2011 (Ocupada)
Remoción de productos farmacéuticos (PF) y de cuidado personal (CP) presentes en aguas residuales domésticas en áreas rurales de la ciudad de Pereira, mediante dispositivos configuaciones de humedales

Proyectista:
Diego Pineda Cuervo, Ing. Sem., M.Sc., Ph.D.
Equipo de Trabajo:
Javier Cabalco Vargas, Ing. Arch., M.Sc.
Catalina Andrés Ramírez Vargas, Adm. Arch., M.Sc.

Contenido: Diseño Colocación de Descarga + P10R1 LA Florida
Localización: P10R1 Vereda La Florida Pereira, Risaralda
Vista: Planta
Escala: 1:50
Fecha: Mayo de 2015

Diseño y Dibujo: Catalina Andrés Ramírez Vargas, Adm. Arch., M.Sc.
Diseño y Revisión: Javier Cabalco Vargas, Ing. Arch., M.Sc.
Aprobó: Diego Pineda Cuervo, Ing. Sem., M.Sc., Ph.D.

Anexos 9.Planta y corte de humedales



<p>Proyecto: Convocatoria Gobernación 574 de 2011 (Diapora) Remoción de productos farmacéuticos (PF) y de cuidado personal (CP) presentes en aguas residuales domésticas en áreas rurales de la ciudad de Pereira, mediante diferentes configuraciones de humedales</p>	<p>Director: Diego Parrales Cuervo, Ing. Sen., M.Sc., Ph.D. Equipo de Trabajo: Jairo Gaitanero, Adm. Amb. Janssen Ceballos Vargas, Ing. Amb., M.Sc. Carlos Andrés Ramírez Vargas, Adm. Amb., M.Sc.</p>
<p>Confine: Planta y cortes. Densos unidades experimentales Humedales en flujo vertical (HFV) - flujo horizontal (HFH) - Escanres (HF)</p>	<p>Diseño y dibujo: Carlos Andrés Ramírez Vargas, Adm. Amb., M.Sc.</p>
<p>Localización: PTAS Vereda La Florida Pereira, Risaraldá</p>	<p>Diseño y revisión: Janssen Ceballos Vargas, Ing. Amb., M.Sc.</p>
<p>Fecha: febrero de 2015</p>	<p>Aprobó: Diego Parrales Cuervo, Ing. Sen., M.Sc., Ph.D.</p>
<p>Escala: 1 : 100</p>	<p>Hoja: 2/3</p>

Anexos 10. Localizacion general año 2015

