

**EVALUACIÓN DEL SISTEMA ACOPLADO HUMEDAL
CONSTRUIDO-FOTOFENTON SOLAR PARA LA
ELIMINACIÓN DE DICLOFENACO Y CARBAMAZEPINA
DE AGUAS RESIDUALES DOMÉSTICAS**

Ing. Qco. HENRY ALBERTO CASIERRA MARTÍNEZ

COD. 201503998

DIRECTORES:

Ph.D. M.Sc. Ing. Carlos Arturo Madera Parra (Universidad del
Valle)

Ph.D. M.Sc. Ing. Ximena María Vargas Ramírez (Universidad del
Atlántico)

**ESCUELA DE INGENIERÍA DE LOS RECURSOS
NATURALES Y DEL AMBIENTE**

MAESTRÍA EN INGENIERÍA SANITARIA Y AMBIENTAL

**UNIVERSIDAD DEL VALLE, SANTIAGO DE CALI,
COLOMBIA.**

ENERO DE 2019

INFORMACIÓN BÁSICA

TÍTULO DEL TRABAJO DE GRADO	EVALUACIÓN DEL SISTEMA ACOPLADO HUMEDAL CONSTRUIDO- FOTOFENTON SOLAR PARA LA ELIMINACIÓN DE DICLOFENACO Y CARBAMAZEPINA DE AGUAS RESIDUALES DOMÉSTICAS
NOMBRE Y CÓDIGO DEL ESTUDIANTE	HENRY ALBERTO CASIERRA MARTÍNEZ COD. 201503998
NOMBRE DEL GRUPO DE INVESTIGACIÓN-UNIVALLE	ESTUDIO Y CONTROL DE LA CONTAMINACIÓN AMBIENTAL (ECCA)
NOMBRE DEL DIRECTOR DEL TRABAJO DE INVESTIGACIÓN	DIRECTOR: Ph.D. M.Sc. Ing. Carlos Arturo Madera Parra (Universidad del Valle) CODIRECTOR: Ph.D. M.Sc. Ing. Ximena María Vargas Ramírez (Universidad del Atlántico)
FECHA	Enero de 2019

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN	7
ABSTRACT	8
INTRODUCCIÓN	9
1. MARCO TEÓRICO	14
1.1 TECNOLOGÍAS DE OXIDACIÓN AVANZADA (TOAs)	14
1.2 PROCESO FOTOFENTON	15
1.3 HUMEDALES CONSTRUIDOS	17
1.3.1 RUTAS DE ELIMINACIÓN DE FÁRMACOS EN HUMEDALES CONSTRUIDOS	17
1.4 MECANISMOS DE ELIMINACIÓN DE CBZ Y DCF MEDIANTE FOTOTENTON SOLAR	21
1.5 SISTEMAS ACOPLADOS	23
1.6 DESCRIPCIÓN DE COMPUESTOS FARMACEÚTICOS	25
2. ANTECEDENTES	27
3. OBJETIVOS	33
3.1 GENERAL	33
3.2 ESPECÍFICOS	33
4. METODOLOGÍA	34
4.1 Localización del estudio	34
4.2 Descripción de Unidades Experimentales	34
4.2.1 Humedal Construido (HC)	34
4.2.2 Fotorreactor Solar	39
4.2.3 Sistema acoplado y tratamientos evaluados	42
4.3 Monitoreo y frecuencia de muestreo	44
4.4 Medición de covariables	45
4.5 Medición de peróxido residual y de hierro en las muestras tratada	46
4.6 Medición de compuestos farmacéuticos (Variables de respuesta)	46
4.7 Variables en plantas	48
4.8 Cálculo de la eficiencia del sistema acoplado	49
4.9 Cálculo del Cociente de Amenaza	49
4.10 Diseño experimental y Análisis estadístico	50
5. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS	53

5.1	COMPORTAMIENTO Y DINÁMICA DE VARIABLES <i>in situ</i>	53
5.2	DINÁMICA DE CRECIMIENTO Y OBTENCIÓN DE BIOMASA DE <i>C. ligularis</i>	58
		59
5.3	ESPECIES INORGÁNICAS DE ESPECIAL INTERÉS.....	59
5.4	ELIMINACIÓN DE CARBONO ORGÁNICO DISUELTO (COD)	60
5.5	ELIMINACIÓN DE NITRÓGENO TOTAL (NT)	63
5.6	ELIMINACIÓN DE CARBAMAZEPINA (CBZ) Y DICLOFENACO (DCF)	67
5.7	EFFECTOS DE LAS COVARIABLES EN LA ELIMINACIÓN DE CBZ Y DCF	73
5.8	COCIENTE DE AMENAZA (HQ).....	74
6.	CONCLUSIONES	76
7.	RECOMENDACIONES	77
8.	BIBLIOGRAFÍA.....	78
9.	ANEXOS	91
A.	DEDUCCIÓN DE LA FÓRMULA PARA EL CÁLCULO DE LA CONCENTRACIÓN DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO	91
B.	RESULTADOS ESTADÍSTICOS.....	93

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades físicas, químicas y farmacológicas de los fármacos de interés.	26
Tabla 2. Eficiencias de eliminación (%) de contaminantes reportados por estudios con sistemas acoplados de tratamiento de aguas residuales.	27
Tabla 3. Algunos estudios sobre eliminación de fármacos en humedales construidos	28
Tabla 4. Algunos estudios sobre eliminación de fármacos mediante TOAs	29
Tabla 5. Eficiencias de eliminación (%) reportados por diferentes estudios usando sistemas acoplados para el tratamiento de aguas residuales contaminada con fármacos	31
Tabla 6. Descripción de las características del diseño del humedal construido evaluado.....	34
Tabla 7. Tabla taxonómica <i>Cyperus ligularis</i>	36
Tabla 8. Medición in situ de parámetros de calidad del agua residual.....	45
Tabla 9. Medición de las concentraciones de contaminantes en agua residual afluente y efluente.	46
Tabla 10. Resumen de las condiciones instrumentales	48
Tabla 11. Relación m/z seleccionados en modo SIM y tiempos de retención de los compuestos derivatizados (TMS).....	48
Tabla 12. Características analíticas del método (curva de calibración)	48
Tabla 13. Matriz de experimentos.....	51
Tabla 14. Dinámica de las variables <i>in situ</i> a través de los tratamientos. Desviación Estándar en paréntesis. (n=6).....	53
Tabla 15. Valores promedios obtenidos para <i>t30W</i> y <i>QUV</i> en las corridas experimentales del acople tecnológico. (n=6).....	57
Tabla 16. Biomasa seca, aérea y radicular de <i>Cyperus ligularis</i> cosechada durante el estudio	58
Tabla 17. Dinámica de las concentraciones de COD en mg.L ⁻¹ , durante los tratamientos en cada réplica. Desviación Estándar en paréntesis. (n=6)	61
Tabla 18. Dinámica de las concentraciones de Nitrógeno Total en mg.L ⁻¹ , durante el los tratamientos en cada réplica. Desviación Estándar en paréntesis. (n=6).....	64
Tabla 19. Dinámica de las concentraciones de DCF en µg.L ⁻¹ , durante los tratamientos en cada réplica. Desviación Estándar en paréntesis. (n=6)	67
Tabla 20. Dinámica de las concentraciones de CBZ en µg.L ⁻¹ , durante los tratamientos en cada réplica. Desviación Estándar en paréntesis. (n=6)	67
Tabla 21. Porcentajes de eliminación (%) de DCF y CBZ obtenidas en diversos estudios con humedales construidos.	68
Tabla 22. Porcentajes de eliminación (%) de DCF y CBZ obtenidos en diversos estudios con Fotofenton solar.	72
Tabla 23. Efecto de las covariables en la eficiencia de eliminación de CBZ y DCF.	74

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Mecanismos de eliminación de fármacos en humedales construidos. Tomado de Vo et al. (2018)	18
Figura 2. Rutas metabólicas y cometabólicas de la degradación microbiana de productos farmacéuticos	19
Figura 3. Rutas de degradación de CBZ en condiciones anaeróbicas. Tomado de Ghattas et al. (2017)	20
Figura 4. Mecanismo de degradación de CBZ propuesto por Ali et al. (2018)	22
Figura 5. Mecanismo de degradación de DCF bajo Fotofenton solar propuesto por Pérez-Estrada et al. (2005). Encerradas en rojo las estructuras de la ruta principal planteada.	23
Figura 6. Esquema ilustrativo simplificado de las posibilidades de acople entre los distintos procesos de tratamiento. Tomado de Sirtori (2010).	24
Figura 7. Fotografía PTAR Universidad del Atlántico.	34
Figura 8. Fotografía del humedal construido utilizado en el experimento.	35
Figura 9. <i>Cyperus ligularis</i> . Fotografía: Jhan Charris-Olmos	36
Figura 10. a) Adaptación de <i>C. ligularis</i> al agua residual. b) Fotografía de los seis plántulas escogidas para la siembra en el humedal.	37
Figura 11. Siembra de plántulas en el humedal.	38
Figura 12. Esquema para la construcción de un reactor Cilindro-Parabólico Compuesto (CPC). Tomado y adaptado de Blanco et al. (2004).	40
Figura 13. Esquema de las dimensiones del sistema tubular y la superficie reflectante.	41
Figura 14. Fotografía del Fotorreactor solar usado durante la investigación	42
Figura 15. Esquema del acople tecnológico. (1) Afluente, (2) Intermedio (Efluente del humedal) y (3) Efluente del acople.	42
Figura 16. Acople tecnológico Humedal FSSH-Fotofenton solar. Encerrado en rojo, el radiómetro CUV5 (UV Kipp&Zonen).	44
Figura 17. Diagrama de flujo para Preparación y derivatización de muestras para cuantificación por GC-MS	47
Figura 18. Muestra de <i>C. ligularis</i> luego de ser cosechada.	59
Figura 19. Concentraciones inorgánicas medidas en el punto intermedio (efluente del HC).	60
Figura 20. Eficiencias de eliminación de COD alcanzadas y consumo de peróxido en función de los tratamientos.	62
Figura 21. Eficiencias de eliminación de NT alcanzadas y consumo de peróxido en función de los tratamientos.	65
Figura 22. Concentraciones medidas de DCF y CBZ ($\mu\text{g.L}^{-1}$) durante el tratamiento.	68
Figura 23. Eficiencias de eliminación (%) de CBZ y DCF en función del tratamiento.	71
Figura 24. Gráfico de cuadrantes. Eficiencias de eliminación (%) de CBZ vs DCF.	71
Figura 25. Valores de HQ calculados para cada punto del sistema acoplado.	75

RESUMEN

La presencia de microcontaminantes farmacéuticos en ecosistemas acuáticos reviste especial interés ambiental por su potencial efecto dañino a la biota y a la salud humana debido a que podrían alterar su metabolismo, órganos vitales (corazón, riñones) y su capacidad de reproducción. La principal ruta de ingreso de estos contaminantes a los cuerpos de agua son los efluentes de las Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales (PTARs). Debido a sus propiedades físicas y químicas, son recalcitrantes por lo que sufren poca o ninguna degradación durante el tratamiento. Ante esta situación, se han estudiado acoples tecnológicos que combinan sistemas biológicos y Tecnologías de Oxidación Avanzada (TOAs) pues presenta una alternativa para reducir el riesgo de la presencia de fármacos en el ambiente, al alcanzar altas eficiencias de eliminación a bajo costo. Esta investigación evaluó a escala de laboratorio el desempeño del acople tecnológico entre un Humedal Construido de flujo subsuperficial horizontal (HCFSSH) y una Tecnología de Oxidación Avanzada (TOA) como el Fotofenton solar, para la eliminación de diclofenaco (DCF) y carbamazepina (CBZ), presentes en el agua residual doméstica producida en el campus de la Universidad del Atlántico, Barranquilla, a una concentración promedio aproximada de $15 \mu\text{g.L}^{-1}$. Las tecnologías fueron dispuestas en serie. El humedal trataba un caudal de 18 L.d^{-1} mientras que el Fotorreactor de Fotofenton trataba 3 L en tres (3) horas de exposición solar. La evaluación del acople se realizó durante 6 semanas, bajo tres relaciones $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ (0.1, 0.3 y 0.8). Se determinó la concentración de DCF, CBZ, materia orgánica (COD), Nitrógeno Total (NT) y variables *in situ* (pH, potencial Redox, Temperatura, Conductividad eléctrica) en tres puntos: Afluente al sistema acoplado (Entrada al Humedal), un punto Intermedio (Salida del Humedal) y el Efluente (Salida del Fotorreactor).

Los resultados mostraron que mediante el acople tecnológico se alcanzaron eficiencias de eliminación de hasta un 92% y un 86% para diclofenaco y carbamazepina, respectivamente, usando la relación $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ de 0.1. El análisis estadístico mostró que no hay diferencias significativas entre las relaciones $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ empleadas ($p < 0.05$), pero que sí se logran eficiencias significativamente mayores al acoplar el humedal con Fotofenton solar para eliminar los compuestos de interés (40% solo el HC vs 92% el acople tecnológico). Adicionalmente, el acople tecnológico mostró eficiencias de eliminación de materia orgánica (COD) y nitrógeno total (NT) superiores al 61%. Finalmente el presente estudio encontró que la concentración de COD y NT del afluente, el pH, la radiación solar UV y el consumo de peróxido, no tienen ningún efecto significativo sobre las eficiencias de eliminación de DCF y CBZ.

ABSTRACT

The presence of pharmaceutical micropollutants in aquatic ecosystems has special environmental interest because of its potential harmful effect on biota and human health, as it could alter its metabolism, vital organs (heart, kidneys) and its capacity for reproduction. The main route of entry of these pollutants on water bodies is the effluent of the Wastewater Treatment Plants (WWTPs). Due to their physical and chemical properties, they are recalcitrant so they suffer little or no degradation during treatment. Faced with this situation, coupled systems combining biological treatments and Advanced Oxidation Processes (AOPs) have been studied since they present an alternative to reduce the risk of the presence of drugs in the environment, by achieving high removal efficiencies at low cost. This research evaluated the performance of a coupled system between a Horizontal Subsurface Flow Constructed Wetland (CW HSSF) and an Advanced Oxidation Process (AOP) like Solar Photofenton at laboratory scale for the removal of diclofenac (DCF) and carbamazepine (CBZ), present in the domestic wastewater of Universidad del Atlántico, Barranquilla campus at $15 \mu\text{g.L}^{-1}$ in average. Technologies were arranged in series. CW treated a flow rate of 18 L.d^{-1} while the Fotofenton Photoreactor treated 3 L in 3 hours of solar exposure. The evaluation of the coupling was carried out for 6 weeks, under three $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ratios (0.1, 0.3 and 0.8). Concentrations of DCF, CBZ, organic matter (COD), Total Nitrogen (NT) and *in situ* variables were measured at three points: Influent to the coupled system (CW influent), middle point (CW effluent) and the Effluent (Photoreactor effluent).

Results showed that using the coupled system, removal efficiencies up to 92% and 86% were achieved for DCF and CBZ, respectively, using the $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ratio of 0.1. Statistical analysis showed that there are no significant differences between the $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ratios used ($p < 0.05$), but that significantly greater efficiencies are achieved when CW is coupled with solar Photofenton to removal the compounds of interest (40% only with CW vs. 92% the technological coupling). Additionally, the coupled system showed removal efficiencies of organic matter (DOC) and total nitrogen (TN) greater than 61%. Finally, the present study found that influent concentration of DOC and TN, pH, solar UV radiation and peroxide consumption, have no significant effect on the removal efficiencies of DCF and CBZ.

INTRODUCCIÓN

Los contaminantes emergentes o microcontaminantes se definen como compuestos que están presentes en el ambiente en concentraciones del orden de $\mu\text{g.L}^{-1}$ y ng.L^{-1} y que pueden alterar las funciones hormonales normales de los seres vivos afectando de manera negativa su salud y deteriorando los ecosistemas (USEPA, 2015; Ebele *et al.*, 2017). Dentro de estos compuestos se incluyen una amplia variedad de sustancias naturales y antropogénicas: productos farmacéuticos, productos de cuidado personal, esteroides, hormonas, productos químicos industriales, pesticidas, tensoactivos, nitrosaminas, endulzantes artificiales, perfluorados, organofosfatos, subproductos de desinfección.

Los productos farmacéuticos, como los analgésicos y antiinflamatorios, por ejemplo, se han convertido en un problema ambiental importante, debido a su alto consumo y la amenaza potencial que representan en los ecosistemas, ya que pueden ser tóxicos para los seres vivos afectando actividades vitales como su crecimiento y reproducción (Bolong *et al.*, 2009; Evgenidou *et al.*, 2015). Diversos autores han reportado la aparición de fármacos en ecosistemas acuáticos y los efectos negativos sobre la fauna y flora de su presencia en dicho medio (Brausch *et al.*, 2012; Gavrilescu *et al.*, 2015).

El incremento en las concentraciones de fármacos en los efluentes de las plantas de tratamiento de aguas residuales convencionales (PTARs), se ha convertido en un problema ambiental de creciente preocupación mundial. Esta preocupación radica en qué, los sistemas de tratamiento de alto uso y tradicionales como lodos activados, lagunas de oxidación, biodiscos, entre otros sistemas convencionales, han demostrado no ser eficientes en la eliminación de la mayoría de éstos contaminantes (eficiencias entre 30 y 50%), por lo que una alta proporción de estos compuestos y sus posibles metabolitos pueden alcanzar los cuerpos hídricos (superficiales, acuíferos, sistemas marinos, entre otros) afectando su calidad (Dougherty *et al.*, 2010; Yin *et al.*, 2017).

Miège *et al.* (2009) aseguran que cientos de fármacos han sido encontrados y medidos en los efluentes de PTARs de Europa, Brasil y América del Norte (en el orden de $\mu\text{g.L}^{-1}$) y que dentro de los compuestos con mayor probabilidad de encontrar, están el diclofenaco (DCF) (antiinflamatorio) y la carbamazepina (CBZ) (antiepiléptico), con un 81 y 100%, respectivamente. Estas estadísticas son consistentes con diversos estudios farmacocinéticos, que aseguran que aproximadamente el 72% de la carbamazepina es asimilada por el organismo, y el 28% restante es eliminado a través de las heces, mientras que el 65% del diclofenaco que entra al cuerpo humano es excretado por la orina y la heces, lo que aumenta la probabilidad de encontrar estos dos compuestos en aguas residuales domésticas (Zhang *et al.*, 2008). Estos autores también manifiestan que la carbamazepina y el

diclofenaco han sido detectados con gran frecuencia en efluentes de PTARs y en ecosistemas acuáticos. Estos autores reportan que el consumo anual mundial de carbamazepina, durante el año 2008 en Toneladas/año, supera las 1014 mientras que para el diclofenaco es de 940, estableciéndose como 2 de los fármacos más producidos y consumidos en el mundo.

Recientemente, Tran *et al.* (2018) y Yang *et al.* (2017) reportaron que las concentraciones de carbamazepina y diclofenaco en aguas residuales municipales alrededor de todo el mundo variaban en el rango de 10 a 10000 ng.L⁻¹. Además, encontraron que no había diferencias significativas entre las concentraciones halladas en Asia, Norteamérica y Europa, para ambos compuestos.

Por su parte Bahlmann *et al.* (2014) y Vieno & Sillanpaa (2014), mencionan que en las aguas residuales también pueden encontrarse concentraciones de metabolitos de estos dos compuestos, en el orden ng.L⁻¹. Estos autores reportan que la difícil biodegradación de estos compuestos hacen que pasen inadvertidos por los sistemas de tratamiento y no sean eficientemente eliminados y/o transformados, por lo que, el uso de nuevas tecnologías para degradarlos es imperioso y se convierte en un reto para profesionales de las ciencias ambientales, diseñar y construir sistemas de tratamiento que permitan su erradicación (Gros *et al.*, 2010; Luo *et al.*, 2014).

En Colombia, es precaria la información sobre las estadísticas de producción y consumo de medicamentos, sin embargo autores como Cano-Guitierrez *et al.* (2016) sugieren que, entre adultos mayores, los medicamentos de mayor consumo son el Ácido acetilsalicílico, el Losartán, el Omeprazol y el Acetaminofén. Por su parte, García-Torres & Aldana-Becerra, (2016) aseguran que 11,3 de cada 1000 Colombianos sufren de epilepsia, por lo que el consumo de Carbamazepina tiende a ser elevado. La revista Semana en diciembre de 2017, en su artículo sobre el panorama de la Artritis Reumatoide en el país, aseguró que las entidades prestadoras de salud reportan cerca de 68.247 casos de esta enfermedad. El diclofenaco es uno de los medicamentos comúnmente usados para tratar esta enfermedad, lo que supone que el consumo de este fármaco en el país sea relativamente alto (Revista Semana, 2017).

Son escasos los estudios realizados en el país relacionados con la presencia fármacos y otros compuestos emergentes en cuerpos de agua. Por ejemplo Martínez & Peñuela (2013) y Gracia-Lor *et al.* (2012), evaluaron la presencia de triclosan y 4n-nonilfenol en embalses del departamento de Antioquia. Además, en una investigación realizada en el Hospital Universidad del Norte en Barranquilla, se encontró, en los efluentes que se descargan al sistema de alcantarillado de la ciudad y este a su vez al río, sustancias de origen farmacéutico. Los autores reportaron que las sustancias de mayor uso en dicho hospital, son los analgésicos, antiinflamatorios (diclofenaco, ibuprofeno), antisépticos (triclosán), hormonas (estriol, estrona), estimulantes (cafeína), aspirina y otras drogas de uso lícito

como la morfina (Gil *et al.*, 2012). Recientemente, Bedoya-Ríos *et al.* (2018) analizaron la presencia de disruptores endocrinos en el ciclo urbano de la ciudad de Bogotá, encontrando que la CBZ aparece con una frecuencia del 17.65% en aguas residuales y con concentraciones que varían entre 4,30 y 36,92 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Por su parte, Madera-Parra *et al.* (2018) evaluaron la presencia y concentración de compuestos farmacéuticos y disruptores endocrinos en el ciclo urbano del agua de la ciudad de Santiago de Cali, estos autores reportan que compuestos como la CBZ-Diol, ibuprofeno, gemfibrozilo, naproxeno, paracetamol, sulfametoxazol, las estronas, 4-INF y BPA, se encuentran en mayor concentración y frecuencia.

Muchos estudios han demostrado que la eliminación de estos dos compuestos a través de sistemas convencionales como lodos activos y lagunas de estabilización es muy difícil y con bajos desempeños, reportando eliminaciones que pueden variar entre un 17 y 53% e incluso se menores al 10% (Zhang *et al.*, 2008; Rosal *et al.*, 2010; Rühmland *et al.* 2015; Wang & Wang 2016; Vieno & Sillanpaa, 2014). De acuerdo a estos autores, las propiedades fisicoquímicas de CBZ y DCF hacen que sean difícilmente eliminados y que su biodegradación sea bastante lenta.

Weber *et al.*, (2014) aseguran que tanto el DCF como la CBZ pueden ser nocivos cuando ingresan al ambiente y tener consecuencias negativas para la salud de la flora y la fauna de los ecosistemas acuáticos. Por ejemplo, Santos *et al.* (2010) revisaron la información disponible sobre los efectos ecotoxicológicos de distintos fármacos y reportan que el diclofenaco produce cambios citológicos en los riñones, hígado y branquias de la trucha arcoíris (*Oncorhynchus mykiss*), después de 28 días de exposición a una concentración de 1 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (Triebkorn *et al.*, 2007). Estos autores reportan que para algas clorófitas como *Scenedesmus vacuolatus*, concentraciones de 23 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ a 53 horas de exposición solar, pueden afectar la reproducción de la misma. También se ha reportado que el diclofenaco puede inhibir el crecimiento del fitoplancton marino *Dunaliella tertiolecta* a concentraciones superiores a 25 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y bajo 96 horas de exposición.

La carbamazepina tiene una proclividad perjudicial ya que es letal para el pez cebra (*Danio rerio*) a concentraciones de 43 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ y produce cambios subletales en *Daphnia sp* expuesta a 92 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. El crecimiento de *D. magna* ha demostrado ser sensible a este compuesto, siendo inhibido por concentraciones inferiores a 12,7 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y presentando toxicidad aguda a 17,2 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. El valor de CE_{50} (teniendo en cuenta la motilidad como indicador) fue de aproximadamente 13.8 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ después de 48 h de la exposición (Ferrari *et al.*, 2003). Para el caso del pez carpa (*Cyprinus carpio*) la exposición de carbamezapina a concentraciones superiores a 20 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de compuesto, mostró cambios estructurales en el hígado, riñón y tejidos.

Otra consecuencia de la limitada eliminación de estos compuestos de las aguas residuales, es que se ha detectado la presencia de fármacos en agua de consumo humano debido a la

contaminación de las fuentes hídricas usadas para la potabilización. La OMS (2011) manifiesta que en países como Francia, Alemania e Italia se evidencia presencia de distintos tipos de fármacos con concentraciones que varían de 170 a 400 ngL⁻¹. Autores como Loos *et al.* (2007) reportaron la presencia de carbamazepina en el agua potable de Italia, en concentraciones de 9 ngL⁻¹. Simazaki *et al.* (2015) también encontraron concentraciones de 25 y 16 ngL⁻¹ para la carbamazepina y el diclofenaco respectivamente, en el agua potable de Japón.

La presencia de estos contaminantes orgánicos podría tener un impacto negativo en la calidad del agua potable, junto con efectos toxicológicos desconocidos mediante la exposición crónica (Huerta-Fontela *et al.*, 2011). La WHO (2012) y USEPA (2008) manifiestan que a pesar de la dificultad para evaluar estos efectos, varios enfoques disponibles públicamente se han utilizado para la detección y priorización de productos farmacéuticos y para la evaluación de los riesgos potenciales para la salud humana. Barbosa *et al.* (2016) y Goldstein (2014) sugieren que problemas como la disminución en el recuento de espermatozoides masculinos, el aumento en los cánceres de testículo, próstata, ovario y de mama, el desarrollo precoz de las niñas, la resistencia a antibióticos y la inhibición del crecimiento de células embrionarias, podrían ser consecuencia directa de la exposición a fármacos, sobre todo de fuentes como el agua potable.

Además, la falta de normativas ambientales referentes al vertimiento de este tipo de contaminantes al ambiente, hace que el problema de su presencia en los ecosistemas acuáticos se agudice cada vez más. Solo algunos países desarrollados como Estados Unidos y los de la Unión Europea han propuesto listados para la vigilancia de sustancias que pueden representar un riesgo significativo para el ambiente (Barbosa *et al.*, 2016; Peake *et al.*, 2015). En Colombia no se cuenta con ningún tipo de normativa relacionada con el control de microcontaminantes farmacéuticos presentes en el ambiente (Bedoya-Ríos *et al.*, 2018).

En la búsqueda de tecnologías para la eliminación de estos contaminantes del agua, las Tecnologías Avanzadas de Oxidación (TOAs) han demostrado excelentes resultados en la eliminación y/o transformación de contaminantes emergentes con eficiencias superiores al 90% (Bernabeu *et al.*, 2012; Klammerth *et al.*, 2009; Shu *et al.*, 2013; Trapido *et al.*, 2014). Igualmente, el uso de las tecnologías basadas en procesos naturales, como los humedales construidos, también ha evidenciado una alta eficiencia superior al 80% en la eliminación de fármacos, fragancias y estimulantes, entre otros contaminantes (Li *et al.*, 2014; Özengin & Elmaci, 2016; Verlicchi & Zambello, 2014; Vystavna *et al.*, 2017; Zhang *et al.*, 2017).

Aunque las TOAs se consideran tecnologías eficientes para eliminar compuestos farmacéuticos, los altos costos de operación e inversión en su aplicación les confieren desventajas, con respecto al uso de sistemas biológicos. No obstante, un proceso avanzado utilizándolo como pre-tratamiento o post-tratamiento puede mejorar la biodegradabilidad o

eliminación completa de estos contaminantes de un agua residual (Gunnarsson *et al.*, 2009; Sirtori *et al.*, 2009). Diversos estudios han demostrado que el acople de TOAs con procesos biológicos, muestran ser atractivos como estrategia para el tratamiento de aguas altamente contaminadas, no solo por las altas eficiencias registradas, sino por la posibilidad de reutilización del agua a costos moderados (Laera *et al.*, 2011; Oller *et al.*, 2007), sin embargo, estos estudios han sido llevados a cabo en países de zonas templadas y poco se conoce sobre el potencial que tendrían estos acoples para la eliminación de compuestos farmacéuticos en países tropicales como Colombia, evidenciando un vacío científico en esta temática.

El presente trabajo de investigación evaluó el desempeño de la combinación de procesos naturales de depuración que ocurren en los humedales construidos de flujo subsuperficial horizontal (HC FSSH) con técnicas avanzadas de oxidación como el Fotofenton solar (FF), para la eliminación de dos fármacos (carbamazepina y diclofenaco) en aguas residuales domésticas, bajo condiciones tropicales.

Agua residual doméstica de una comunidad universitaria fue dopada con una concentración $15 \mu\text{g.L}^{-1}$ de carbamazepina y diclofenaco. El agua residual, previamente sedimentada, era tratada primero en el HC a razón de 18 L.d^{-1} y luego una porción de 5 L se trataba en un fotorreactor solar con diferentes relaciones tres relaciones $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ (0,1, 0,3 y 0,8). Para evaluar el desempeño del sistema acoplado se midieron las concentraciones de CBZ, DCF, materia orgánica (COD), nitrógeno total (NT) y variable *in situ* en tres puntos: Afluente al sistema acoplado (Entrada al Humedal), un punto Intermedio (Salida del Humedal) y el Efluente (Salida del Fotorreactor). Mediante un modelo lineal mixto se explicaron los resultados y se realizaron análisis estadísticos para establecer diferencias significativas entre las eficiencias alcanzadas bajo las diferentes relaciones $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$.

Los resultados indican que con el acople tecnológico se alcanzan eficiencias de hasta 92% en la eliminación de CBZ y DCF. Además el sistema mostró versatilidad alcanzando eficiencias de eliminación de COD y NT superiores al 61%. Estadísticamente se comprobó que existen diferencias entre las eficiencias alcanzadas solo por el humedal frente a las logradas por el sistema acoplado, mostrando la importancia de acoplar las tecnologías. El cálculo del Cociente de Amenaza (HQ), mostró que a través del tratamiento las concentraciones que alcanzaba la CBZ y el DCF, no representaban riesgo para la biota presente en el medio ambiente en el caso que el efluente del acople fuera vertido a cuerpos de agua superficiales.

Más estudios como el de la presente investigación deben seguir siendo realizados, con el fin de evaluar el desempeño de tecnologías y acoples tecnológicos con los que se pueda lograr una efectiva eliminación de microcontaminantes farmacéuticos y evitar los riesgos potenciales que representa su presencia en el ambiente.

1. MARCO TEÓRICO

1.1 TECNOLOGÍAS DE OXIDACIÓN AVANZADA (TOAs)

Actualmente las TOAs se usan para recuperar aguas mediante la degradación de compuestos peligrosos y/o no biodegradables comúnmente presentes en las aguas residuales industriales, tales como fenoles, organoclorados, plaguicidas, entre otros (Gernjak *et al.*, 2003; Will *et al.*, 2004). Estas técnicas se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes. El concepto fue inicialmente establecido por Glaze *et al.* (1988), quienes definieron las TOAs como procesos que involucran la generación y uso de especies oxidativas transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo ($\text{HO}\bullet$).

Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía y poseen alta efectividad para la oxidación de materia orgánica. Algunas TOAs, como la fotocatalisis heterogénea, la fotólisis y otras técnicas avanzadas, recurren además a reductores químicos que permiten realizar transformaciones en contaminantes tóxicos poco susceptibles a la oxidación, como iones metálicos o compuestos halogenados (Domènech *et al.*, 2001).

Algunas ventajas de los procesos avanzados de oxidación son (Domènech *et al.*, 2001):

- Cambio de fase y transformación química de contaminantes.
- Mineralización completa del contaminante.
- No generan lodos que a veces requieren de un proceso de tratamiento y/o disposición.
- Útiles para contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente el biológico.
- Tratan contaminantes a muy baja concentración (ppb).
- Pueden consumir menos energía que otros métodos como la incineración.
- Permiten transformar contaminantes refractarios en productos tratables por métodos más económicos como los biológicos.
- Eliminan efectos de desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro sobre la salud.

Aunque es ampliamente reconocido el elevado potencial de las TOAs para el tratamiento de aguas con contenido de contaminantes persistentes, es también conocido que los costos de operación de estas TOAs para la oxidación completa de compuestos orgánicos tóxicos son elevados si se compara con los de los tratamientos biológicos (Comninellis *et al.*, 2008).

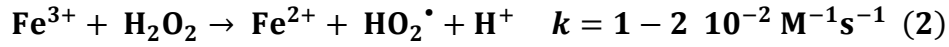
1.2 PROCESO FOTOFENTON (Ndounla & Pulgarin, 2014)

El proceso Fotofenton es una TOA en que se potencializa la reacción Fenton por medio de la acción de la radiación ultravioleta. La reacción Fenton utiliza sales de metales de transición (por lo general hierro) para activar el peróxido de hidrógeno y generar radicales oxidativos fuertes (Domènech *et al.*, 2001).

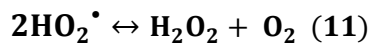
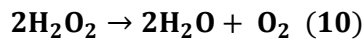
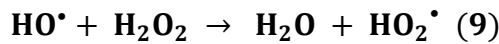
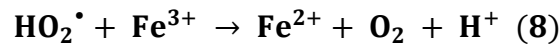
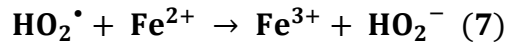
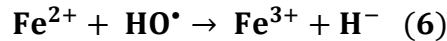
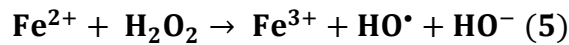
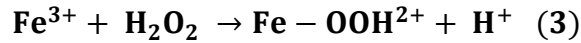
La primera etapa del proceso es la reacción Fenton, que se caracteriza por que genera un radical altamente reactivo el $\text{HO}^\bullet$, mediante la siguiente reacción:



Durante el proceso Fenton, el Fe^{2+} puede ser regenerado a Fe^{3+} en presencia de H_2O_2 , como lo indica la ecuación 2.

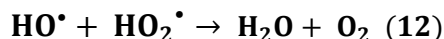


La regeneración de Fe^{3+} a Fe^{2+} (Ec. 2) es la que limita el proceso Fenton porque es la reacción más lenta (como se puede notar por tener una constante de velocidad k más baja). En general, las formas reducidas del hierro (Fe^{2+}) tienen una velocidad de formación $\text{HO}^\bullet$ mayor que las formas oxidadas (Fe^{3+}) y este proceso puede ser más eficiente a un pH ácido entre 2.5 y 3 pues la reacción se vuelve autocatalítica, ya que el Fe^{3+} descompone el H_2O_2 en O_2 y H_2O a través del siguiente mecanismo en cadena (Klamerth, 2011; Miralles-Cuevas *et al.*, 2014):

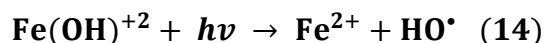
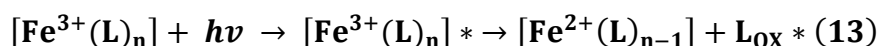


De acuerdo con la ecuación (9), un exceso de H_2O_2 puede conducir a la producción de especies como el $\text{HO}_2^\bullet$, que son secuestradoras de radicales hidroxilos. También, un

posible exceso de hierro Fe^{2+} puede consumir los radicales $\text{HO}^\bullet$ haciendo que su producción disminuya, además el radical perhidroxilo ($\text{HO}_2^\bullet$) también puede consumirlos según la reacción:

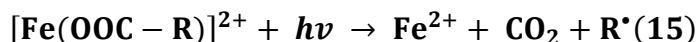


Se ha demostrado que la ecuación 2 se ve fuertemente acelerada por la irradiación con rayos UV o UV/luz visible. Este proceso se conoce como Fotofenton (FF), y en él los complejos Fe^{3+} , representados por el complejo $\text{Fe}(\text{OH})^{+2}$, sufren una transferencia de carga metal-ligando (TCML) (Ec. 13), dando lugar a su disociación en Fe^{2+} y $\text{HO}^\bullet$ (Ec. 14). El hierro reducido puede reaccionar nuevamente con el peróxido de hidrógeno y comenzar el proceso (Ndounla & Pulgarin, 2014).



El ciclo redox de Fe^{2+} y Fe^{3+} depende fuertemente de la presencia y naturaleza de la materia orgánica natural presente en el agua (Ndounla & Pulgarin, 2014). De hecho, en presencia de sustancias orgánicas e inorgánicas las rutas y los mecanismos de reacción para la generación de radicales hidroxilo son bastante complejos. Es importante resaltar que los sulfatos, cloruros y fosfatos tienen un efecto negativo sobre la reacción FF, pero son los iones bicarbonato y carbonato los que peor interfieren en esta reacción, pues compiten con los compuestos orgánicos para reaccionar con los iones hidroxilos y disminuyen la eficiencia del proceso (Klamerth, 2011).

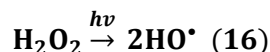
La materia orgánica forma complejos fuertes con el Fe^{3+} a pH neutro como los policarboxilatos, que experimentan reacciones fotoquímicas rápidas a la luz del sol. Bajo iluminación, la actividad fotoquímica de estos complejos favorece la solubilidad del hierro a pH casi neutro que lleva la condición óptima para las reacciones de foto-Fenton. El grupo carboxilato $[\text{R}-\text{COO}^-]$ es uno de los grupos funcionales más comunes de los compuestos orgánicos disueltos presentes en aguas naturales. Los complejos Fe^{3+} -carboxilo o Fe^{3+} -policarboxilatos sufren una fotodisolución a través de una TCML como se describe en la ecuación 10 (Ndounla & Pulgarin, 2014).



El proceso Fotofenton presenta con las siguientes ventajas (Domènech *et al.*, 2001):

- Mayor producción de radicales $\text{HO}^\bullet$.
- Aunque el rendimiento cuántico de esta reacción es bajo, aumenta a longitudes de onda menores.
- Permite el uso de longitudes de onda desde 300 nm hasta el visible.

- Las concentraciones de Fe (II) a emplearse pueden ser órdenes de magnitud menores que en la reacción de Fenton convencional.
- Si se usan radiaciones menores que 360 nm, se puede aprovechar la producción de HO• por fotólisis del H₂O₂.



1.3 HUMEDALES CONSTRUIDOS

Los humedales construidos (HC) son sistemas ingenieriles diseñados y construidos para simular los procesos naturales, involucrando la vegetación del humedal, el suelo y los microorganismos asociados, para depurar aguas residuales (USEPA, 2000). Son utilizados para aprovechar las ventajas de los procesos que ocurren en los humedales naturales, pero dentro de un ambiente controlado (Vymazal & Kröpfelová, 2008).

Los HC reducen significativamente la concentración de materia orgánica (DBO y DQO), Sólidos Suspendidos (SS), nitrógeno, algunos metales pesados, microorganismos y patógenos a través de mecanismos de sedimentación, precipitación, adsorción química e interacción microbiana en la que interviene la vegetación (Kadlec & Wallace, 2009).

Las principales ventajas de los humedales construidos pueden resumirse así:

- ✓ Alta eficiencia de eliminación de materia orgánica (>80%), sólidos suspendidos (>90%), nutrientes (>40%) y otros contaminantes.
- ✓ Su construcción puede ser más económica que otras opciones de tratamiento.
- ✓ Los costos de operación y mantenimiento son bajos.
- ✓ Los humedales pueden tolerar fluctuaciones en las cargas.
- ✓ Pueden tratar más de un tipo de contaminante de forma simultánea a niveles satisfactorios comparados con otros sistemas de tratamiento convencionales

En términos generales, existen dos tipos de humedales: los de flujo superficial, en los que el agua está expuesta a la atmósfera, y los de flujo subsuperficial, en los que el agua fluye por debajo de un lecho granular. Dependiendo de la dirección del flujo, estos últimos pueden ser de flujo vertical (HSSFV) o de flujo horizontal (HSSFH) (Vymazal & Kröpfelová, 2008).

1.3.1 RUTAS DE DEGRADACIÓN/TRANSFORMACIÓN DE FÁRMACOS EN HUMEDALES CONSTRUIDOS

Zhang *et al.* (2014) e Imfeld *et al.* (2009) aseguran que en los humedales construidos ocurren simultáneamente muchos procesos físicos, químicos y biológicos complejos que coadyuvan a la eliminación de compuestos orgánicos como los fármacos. Dentro de esos

procesos se encuentran la fitodegradación, la sorción por lodos y el sustrato, la sedimentación, la fotodegradación, la absorción de la planta y la acumulación, así como la degradación microbiana, bien sea vía aeróbica o anaeróbica.

En la Figura 1 se ilustran las rutas de eliminación de fármacos en humedales.

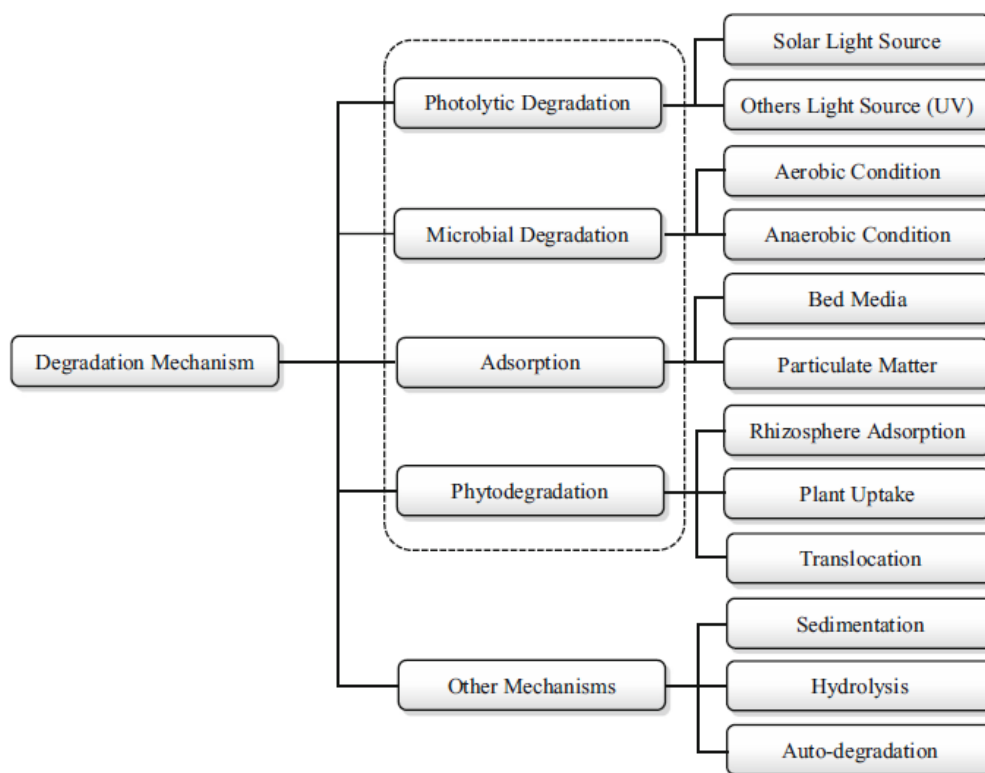


Figura 1. Mecanismos de eliminación de fármacos en humedales construidos. Tomado de Vo *et al.* (2018)

1.3.1.1 DEGRADACIÓN/TRANSFORMACIÓN DE CARBAMAZEPINA (CBZ) Y DICLOFENACO (DCF) EN HUMEDALES CONSTRUIDOS

Dentro de las principales rutas de degradación y/o transformación de CBZ y DCF reportadas en la literatura se encuentran la degradación microbiana, la adsorción por el medio granular y la absorción y asimilación por las plantas. A continuación se presentan algunos aspectos teóricos del proceso de transformación de estos compuestos farmacéuticos.

✓ *Degradación microbiana*

Gracias a las concentraciones en las que generalmente se encuentran los compuestos farmacéuticos en las aguas residuales (orden de $\mu\text{g.L}^{-1}$ o ng.L^{-1}) y debido al efecto tóxico de

los mismos, muy raramente pueden ser utilizados como única fuente de carbono por los microorganismos para sus actividades metabólicas. La ruta clave para la eliminación de fármacos por microorganismos es la biodegradación cometabólica en presencia obligatoria de sustrato y nutrientes (como el NH_4^+) fácilmente degradables para su crecimiento (Xu *et al.*, 2016) (Ver Figura 2).

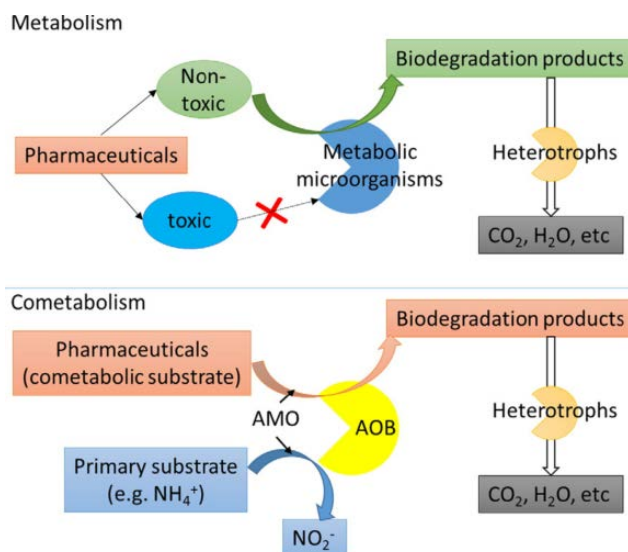


Figura 2. Rutas metabólicas y cometabólicas de la degradación microbiana de productos farmacéuticos

Se ha reportado que tanto la CBZ como el DCF, puede ser degradados en HC por acción microbiana, bajo condiciones aeróbicas o anaeróbicas. Por ejemplo, Ávila *et al.* (2010) sugieren que la eliminación de DCF es prevalente bajo condiciones anaeróbicas, sin embargo otros autores como Quintana *et al.* (2005) demostraron que también puede ocurrir eliminación co-metabólica aeróbica.

Verlicchi & Zambello (2014) sugieren que el DCF puede ser fácilmente degradado mediante deshalogenación reductiva en condiciones anaeróbicas. Ghattas *et al.* (2017) aseguran que si bien el DCF puede degradarse mediante una decloración reductiva y una descarboxilación del fenilacetato, la degradación netamente anaeróbica del DCF es bastante compleja, pues el proceso reductivo solamente ocurre después de la oxigenación del anillo bencénico clorado, lo que implica una etapa aeróbica. De hecho, Suarez *et al.* (2010) reportó que el DCF es altamente biodegradable bajo condiciones de nitrificación (aeróbicas), pero bajo condiciones de desnitrificación (anaeróbicas) es más persistente. Consistentemente, Carranza-Díaz *et al.* (2014) aseguran que si bien la degradación del DCF es más rápida bajo condiciones aeróbicas, también se da bajo condiciones anaeróbicas.

En los HC FSSH prevalecen mayoritariamente condiciones anaeróbicas. Sin embargo, existen microzonas aeróbicas cerca de las raíces de las plantas, que pueden favorecer las distintas etapas del proceso de degradación y/o degradación.

Ghattas *et al.* (2017) consideran que la CBZ es muy persistente bajo condiciones aeróbicas o anaeróbicas, autores como Hijosa-Valsero *et al.* (2010) aseguran que puede lograrse degradación de este compuesto bajo condiciones anaeróbicas, propias de los HC FSSH. De hecho, König *et al.* (2016) aseguran que bajo estas condiciones, la CBZ se degrada mediante la reducción de los anillos aromáticos y la reducción y metilación del grupo amida presente en su molécula (Ver Figura 3).

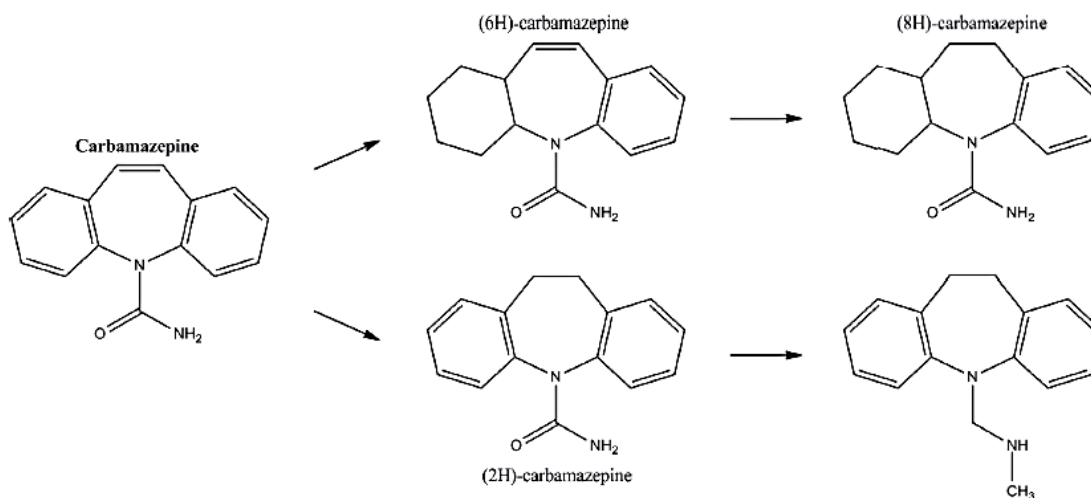


Figura 3. Rutas de degradación de CBZ en condiciones anaeróbicas. Tomado de Ghattas *et al.* (2017)

✓ **Adsorción por el medio granular**

Debido a la neutralidad de la CBZ ($pK_a=13,9$), la eliminación mediante adsorción por el lecho granular se rige por interacciones hidrofóbicas que dependen del coeficiente de partición (Hai *et al.*, 2018). Se ha reportado que para compuestos con alta hidrofobicidad como la CBZ y el DCF ($\text{Log } K_{ow}=2,45$ y $4,51$), uno de los principales mecanismo para eliminarla es mediante interacciones hidrofóbicas con el medio granular y la materia orgánica presente en los HC FSSH (Matamoros *et al.*, 2008).

✓ **Absorción y asimilación por las plantas**

Dordio *et al.* (2010) reportan que compuestos con $0,5 < \text{Log } K_{ow} < 3$, como la CBZ, tienen propiedades adecuadas para moverse a través de la membrana celular y entrar a las corrientes de transpiración de las plantas, por lo tanto, ser fácilmente absorbido por las mismas, por lo que es muy probable que tengan un papel importante en la eliminación y/o transformación de estos compuestos en HC. Petrie *et al.* (2018) y Tanoue *et al.* (2012)

demonstraron que la CBZ puede ser absorbida por las plantas y traslocarse a los brotes, raíces, tallo y hojas.

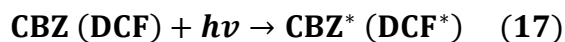
Hijosa-Valsero *et al.* (2010) aseguran que la presencia de plantas puede mejorar la degradación de CBZ, pues las plantas podrían llegar a asimilarla. En contraposición, Carranza-Díaz *et al.* (2014) encontraron que la presencia de plantas no influyó en la eliminación de DCF y CBZ, incluso en HC no plantados se obtuvieron eficiencias más altas.

Luego de ser absorbidos por las plantas, los compuestos farmacéuticos pueden metabolizarse en los tejidos de las mismas. En términos generales, la metabolización ocurre en tres complejas etapas. En la etapa 1, ocurre una reacción de activación, en la etapa 2 el compuesto se conjuga con biomoléculas pequeñas como la glucosa y algunos aminoácidos, haciéndolo más hidrofílico, mejorando su movilidad a través de la células. El compuesto conjugado, pasa a la etapa 3, en la que, durante el almacenamiento en las vacuolas, la degradación, la formación de residuos ligados a la pared celular y el transporte del compuesto, tienen lugar (Wu *et al.*, 2015).

Por ejemplo, Huber *et al.* (2012) estudiaron la asimilación DCF en plantas, encontrando dos compuestos producto de la metabolización en los tejidos de las mismas: el 4-OH-diclofenaco y el 4-OH-diclofenacoglucopiranosido. Además, Dordio *et al.* (2011) identificaron dos metabolitos de la CBZ (10,11-epóxido carbamazepina y 10,11-dihidroxi carbamazepina) en tejidos foliares de *Typha spp.*

1.4 MECANISMOS/DEGRADACIÓN DE CBZ Y DCF MEDIANTE FOTOTENTON SOLAR

La eliminación/degradación de compuestos farmacéuticos mediante Fotofenton solar puede ocurrir mediante dos rutas: la fotodegradación directa y la indirecta. En la fotodegradación directa la absorción de la radiación UV por los fármacos conlleva a la formación de moléculas de estado excitado, las cuales sufren cambios químicos en su estructura y se convierten en productos de degradación (Ec. 17 y 18) (Ali *et al.*, 2018).



La fotodegradación indirecta es generalmente realizada por especies reactivas oxidativas generadas como el radical hidroxilo y superhidroxilo entre otros. En las reacciones Fotofenton se puede aprovechar ambas rutas de fotodegradación y algunas variables como la dosis de peróxido, la dosis y fuente de hierro y la potencia de irradiación, puede

aumentar la generación de especies oxidativas, aumentando las eficiencias de eliminación (Mirzaei, Chen, Haghighat, & Yerushalmi, 2017).

Ali *et al.* (2018) proponen que la transformación de CBZ mediante Fotofenton se da mediante el mecanismo mostrado en la figura 4. Estos autores encontraron 4 subproductos de degradación para CBZ (DP1-DP4) y describen que la formación de esos subproductos se da gracias a reacciones como la eliminación de Chugaev, hidrólisis y al ataque de radicales $\text{HO}^\bullet$ a la molécula de CBZ bajo radiación UV.

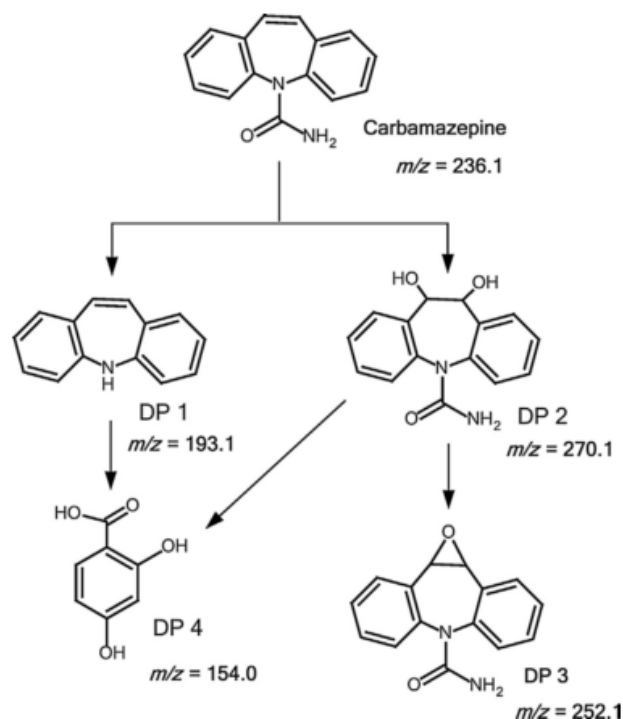


Figura 4. Mecanismo de degradación de CBZ propuesto por Ali *et al.* (2018)

Pérez-Estrada *et al.* (2005) propusieron una ruta de degradación de DCF usando Fotofenton solar. Estos autores sugieren que la degradación del DCF inicia con un ataque de $\text{HO}^\bullet$ al anillo aromático generando un derivado monohidroxilado, que más adelante es oxidado a una iminoquinona intermedia. En la Figura 5, la estructura mayormente identificada fue la D2, sugiriendo que la principal ruta de degradación del DCF es la formación de un compuesto cuya estructura es un derivado de iminoquinona.

Las reacciones posteriores que pueden ocurrir a D2 son (en paréntesis los compuestos que se pueden formar): 1) reacciones de hidroxilación mediante $\text{HO}^\bullet$ en el anillo dihalogenado (D3 y D4), 2) reacciones de descarboxilación del grupo fenilacético (D5), 3) reacciones de oxidación de la cadena alifática de D5 a su correspondiente alcohol y aldehído (D6 y D7) y 4) Posible reacción de ciclación de D1 con pérdida de agua (D8).

Adicionalmente a esta ruta, los autores identificaron una ruta alterna que no se basa en la formación de un derivado de iminoquinona. Los compuestos formados resultan principalmente de la reacción directa de la cadena alifática en la estructura del diclofenaco.

Las estructuras D14 a la D18, fueron identificadas en pequeñas cantidades y resultaron de la apertura del anillo monoclorado, luego de la oxidación-hidroxilación y/o hidrólisis, seguido por una etapa de descarboxilación. Todas estas estructuras poseen el grupo 2,6 dicloronanilina, sugiriendo que el lado izquierdo unido al NH-, es difícilmente atacado por $\text{OH}^\bullet$. Otros compuestos identificados (D9-D12), no poseen el grupo iminoquinona, también fueron incluidos en esta ruta.

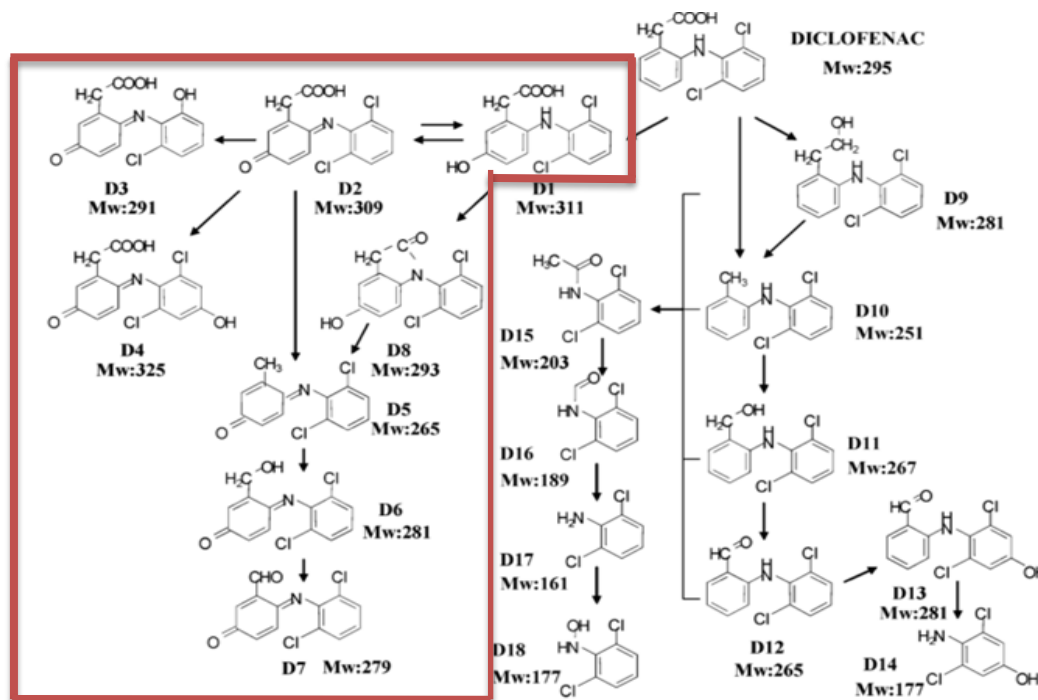


Figura 5. Mecanismo de degradación de DCF bajo Fotofenton solar propuesto por Pérez-Estrada *et al.* (2005). Encerradas en rojo las estructuras de la ruta principal planteada.

1.5 SISTEMAS ACOPLADOS

Cada uno de los diferentes procesos físicos, químicos y biológicos desarrollados para el tratamiento de aguas residuales, posee distintas limitaciones inherentes en su aplicabilidad, efectividad y costo. En este contexto, los procesos biológicos convencionales no son cien por ciento efectivos. Por tanto, cada vez más se recurre al uso de tecnologías avanzadas basadas en la oxidación química, ya sea como etapas de pre-tratamiento o post-tratamiento (Grandclément *et al.*, 2017).

Los post-tratamientos se emplean como una etapa de afinamiento después de un tratamiento biológico, como en aguas residuales con grandes cantidades de materia orgánica biodegradable, además de compuestos biorrecalcitrantes aunque no tóxicos. (Haberl *et al.*, 1991). Los tratamientos previos son recomendables en el caso opuesto, es decir, cuando la cantidad de contaminantes biorresistentes es muy elevada o bien tienen elevada toxicidad para el tratamiento biológico (Coelho *et al.*, 2009; González, *et al.*, 2009). Es por esto, que es importante escoger el tipo de arreglo del sistema acoplado, de acuerdo a la característica del agua a tratar, tal como lo muestra la Figura 6. El punto clave es minimizar el tiempo de residencia y el consumo de reactivos durante la etapa de oxidación química, que es la más costosa (Sarria *et al.*, 2003).

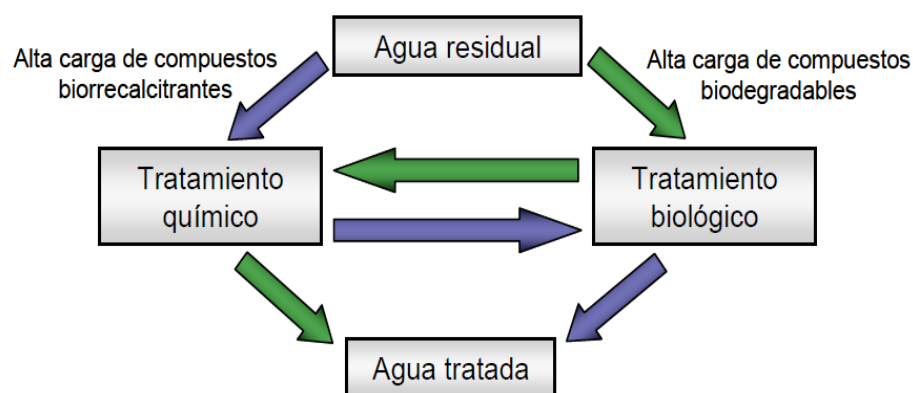


Figura 6. Esquema ilustrativo simplificado de las posibilidades de acople entre los distintos procesos de tratamiento. Tomado de Sirtori (2010).

La medida de la eficiencia del proceso combinado depende del objetivo del tratamiento. Por ejemplo, el grado de mineralización de los compuestos orgánicos puede ser una medida de eficiencia si se necesita alcanzar un alto grado de depuración. Otros tratamientos pueden considerar como objetivo principal la reducción total de la toxicidad, la eliminación específica de un contaminante o la eliminación (o inactivación) de microorganismos patógenos (Oller, 2008).

La determinación de un objetivo concreto es un paso esencial en los estudios combinados ya que ayuda a definir la eficiencia del proceso y proporciona una base para la comparación de diferentes condiciones de operación y optimización del proceso.

Grandclément *et al.* (2017) y Boshir Ahmed *et al.* (2016) aseguran que si bien los procesos híbridos para la eliminación de microcontaminantes muestran ser promisorios, se requieren más estudios para optimizar los procesos en términos de competitividad técnica y económica.

1.6 DESCRIPCIÓN DE COMPUESTOS FARMACEÚTICOS

➤ CARBAMAZEPINA (CBZ)

La carbamazepina (5H-dibenzo-[b, f]-azepina-5-carboxamida) es un medicamento usado para el tratamiento de trastornos convulsivos (epilepsia), para el alivio de la neuralgia, y para una amplia variedad de trastornos mentales (Zhang *et al.*, 2008). Aunque la epilepsia no es una de las enfermedades más frecuentes, cantidades considerables de este farmacéutica se consumen debido a la alta dosis diaria suministrada (1000 mg) (Bahlmann *et al.*, 2014).

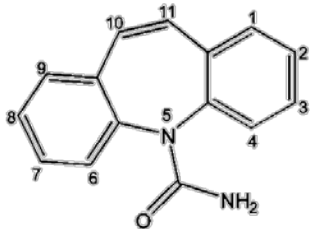
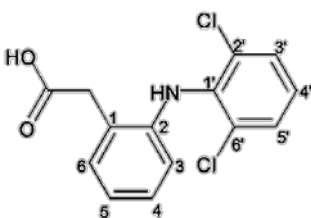
Aproximadamente el 72% de la carbamazepina administrada vía oral se absorbe, mientras que el 28% que no se ha absorbido posteriormente se elimina través de las heces. Después de que se absorbe, la carbamazepina es fuertemente metabolizada por el hígado: sólo alrededor del 1% de la dosis abandona el cuerpo en una forma inalterada. Los metabolitos de esta droga se someten ciclo enterohepático y finalmente se excretan con la orina. El tiempo de vida media de eliminación de la carbamazepina es dosis-dependiente, pero por lo general está en el rango de 25-65 horas después de la administración. Dos de sus metabolitos en orina más importantes son CBZ-epóxido y CBZ-diol (PubChem, 2016; Zhang *et al.*, 2008).

➤ DICLOFENACO (DCF)

El diclofenaco (2- (2- (2,6-diclorofenilamino) fenil) acético) es un fármaco antiinflamatorio no esteroide (AINE) que se utiliza para reducir la inflamación y aliviar el dolor, trabajando como analgésico en enfermedades tales como la artritis o lesión aguda. También se puede utilizar para reducir el dolor menstrual. Puede consumirse en forma de comprimidos orales o como un gel tópico. Después de la administración oral, el diclofenaco se elimina en un periodo corto (tiempo de vida media aproximado 2 horas). Aproximadamente el 65% de la dosis se excreta por la orina en la que se han identificado seis (6) metabolitos. Sin embargo, la cantidad real de los metabolitos en las heces todavía no está clara (PubChem, 2016; Vieno & Sillanpa, 2014; Zhang *et al.*, 2008).

En la Tabla 1, se resumen las principales propiedades fisicoquímicas más importantes de estos dos compuestos:

Tabla 1. Propiedades físicas, químicas y farmacológicas de los fármacos de interés.

PROPIEDAD	CARBAMAZEPINA	DICLOFENACO
Estructura		
Fórmula	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O	C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ NO ₂
Peso molecular (g mol ⁻¹)	236,27	296,16
Solubilidad en agua (mgL ⁻¹)	17,7	2,37
Presión de vapor (mmHg) @25°C	1,84×10 ⁻⁷	6,14×10 ⁻⁸
Log K _{ow}	2,45	4,51
Constante de Ley de Henry (Pa m ³ mol ⁻¹) @25°C	1.09×10 ⁻⁵	4,79 ×10 ⁻⁷
pK _a	13,9	4,15
Tiempo de vida media en el organismo (horas)	25-65	2
Excreción	72% por orina 25% por heces	65% excretada en orina
Metabolitos en orina	CBZ, CBZ-epoxide, CBZ-diol, CBZ-acridan, 2-OH-CBZ, 3- OH-CBZ	DFC, 5-OH-DFC, 40-OH-DFC, 30-OH-DFC, 40-5-diOH-DFC, 40-OH-5-Cl- DFC, 30-OH-40-CH3O-DFC
Dosis diarias consumidas (mg)	800–1200	75–150

Valores tomados de PubChem, 2016; Vieno & Sillanpa, 2014; Zhang *et al.* 2008

2. ANTECEDENTES

La potencial combinación de tecnologías de tratamiento de aguas residuales contaminadas con diferentes compuestos, ha sido estudiada por diversos autores a nivel mundial. En la Tabla 2, se hace un resumen de distintos estudios de acoples tecnológicos que han utilizado como sistema biológico los humedales construidos combinándolos con diferentes tecnologías avanzadas de oxidación. Se evidencia que con el acoplamiento de los sistemas biológicos y fotoquímicos se obtienen altas eficiencias de remoción para los distintos contaminantes estudiados e incluso su completa inactivación en caso de microorganismos patógenos.

Tabla 2. Eficiencias de eliminación (%) de contaminantes reportados por estudios con sistemas acoplados de tratamiento de aguas residuales.

SISTEMA		OBJETIVO	RESULTADOS PRINCIPALES	AUTOR(ES)
FOTO-CATALÍTICO	BIOLÓGICO			
Fotofenton	Humedales construidos	Tratamiento de aguas residuales municipales	El sistema combinado, que fue probado en condiciones naturales y la irradiación artificial, reduce eficazmente la carga orgánica y los nutrientes de aguas residuales. (76-86%)	Antoniadis <i>et al.</i> (2007)
Fotocatálisis con TiO ₂	Humedales construidos	Tratamiento de aguas contaminadas con plaguicidas	Remociones globales mayores al 70% para la remoción de diversos plaguicidas.	Araña <i>et al.</i> (2008)
Oxidación electroquímica	Humedales construidos de flujo vertical	Mineralización y desintoxicación de un lixiviado del procesamiento de orujo de oliva	Remoción del 95% de DQO y color.	Grafias <i>et al.</i> (2010)
Fotocatálisis con TiO ₂	Humedales construidos	Tratamiento de las aguas superficiales contaminadas para reutilización	El sistema acoplado ayuda de manera significativa a la reducción de contaminantes y a la disminución de la formación de subproductos de la desinfección en condiciones experimentales. (21-67%)	Chen <i>et al.</i> (2011)
Fotocatálisis con TiO ₂ , Fotofenton y Fenton.	Humedales construidos	Degradación de 4-dinitrofenol	Remoción del 80% en el sistema combinado.	Herrera-Melián <i>et al.</i> (2012)
Fotofenton	Humedales construidos	Desinfección de aguas grises	Inactivación completa de <i>P. aeruginosa</i> .	Teodoro <i>et al.</i> (2014)
Ozonización fotocatalítica (UV/TiO ₂ /O ₃)	Humedales construidos plantados con <i>Hymenachne grumosa</i>	Tratamiento de aguas residuales domésticas producidas por una universidad	Remociones promedio de DQO, DBO ₅ , TKN, NH ₃ -N y P de 62,1% y 88,7%, 27,6%, 27,1% y 63,4% respectivamente.	Horn <i>et al.</i> (2014)

A nivel internacional se ha generado un gran interés por diseñar y estudiar tecnologías que permitan el tratamiento de aguas contaminadas con fármacos. La tecnología de humedales construidos, por ejemplo, ha sido ampliamente estudiada en los últimos años para la

degradación de este tipo de contaminantes presentes en aguas y han evidenciado un amplio rango de eficiencias (hasta del 99,9%) en la eliminación de fármacos, fragancias y estimulantes, entre otros contaminantes. En la Tabla 3 se realiza un resumen de algunos estudios previos.

Tabla 3. Algunos estudios sobre eliminación de fármacos en humedales construidos

AUTOR (ES)	DESCRIPCIÓN DEL ESTUDIO	RESULTADOS PRINCIPALES
Matamoros <i>et al.</i> (2008)	Humedales de flujo subsuperficial horizontal a escala microcosmo con <i>Phragmites australis</i> , alimentados con agua residual sintética y tres fármacos: carbamazepina, ibuprofeno y ácido clofibrico.	Eficiencias de eliminación de: 0, 5 y 51% de ácido clofibrico, carbamazepina e ibuprofeno, respectivamente.
Ranieri <i>et al.</i> (2011)	Humedales de flujo subsuperficial horizontal a escala piloto plantados con <i>Phragmites australis</i> y <i>Typha latifolia</i> , alimentados con agua residual doméstica dopada con concentraciones de 750 ng/L de paracetamol.	Eficiencias de remoción de hasta el 99,9% con velocidad de carga hidráulica de 300 mm/d.
Matamoros & Salvadó, (2012)	Humedales de flujo superficial a escala real, plantados con <i>Phragmites australis</i> y <i>Typha latifolia</i> . Estudiaron la eliminación de diclofenaco, cafeína, ketoprofeno y carbamazepina propios del agua residual doméstica tratada en el sistema.	Eficiencias de eliminación promedio de 61% para los compuestos analizados (27-93%).
Ávila <i>et al.</i> , (2014)	Sistema híbrido de humedales construidos: dos (2) de flujo vertical, uno (1) de flujo horizontal y uno (1) de flujo superficial, plantados con <i>Phragmites australis</i> , alimentados con agua residual doméstica y dopados con ibuprofeno, diclofenaco y acetaminofén.	Eficiencias de eliminación promedio de $87 \pm 10\%$, para todos los compuestos. Los humedales de flujo vertical tienen mejores eficiencias por las condiciones aeróbicas que se presentan.
Carranza-Díaz <i>et al.</i> (2014)	Humedales de flujo subsuperficial horizontal a escala piloto no plantados y plantados con <i>Phragmites australis</i> , alimentados con agua residual doméstica. Estudiaron la eliminación de carbamazepina, diclofenaco, ibuprofeno, ketoprofeno y naproxeno.	Eficiencias de eliminación entre el 14 y 25% (sin plantar) y el 39 y 64% (plantados). Con un velocidades de carga hidráulica de 50 mm/d.
Verlicchi & Zambello, (2014)	Realizaron una revisión sobre qué tan eficientes son los humedales construidos para la eliminación de fármacos de aguas residuales. Reportan eficiencias hasta del 99,9% para algunos fármacos como el acetaminofén, ibuprofeno y naproxeno, del 28 al 35% para el diclofenaco. La carbamazepina por lo general presenta eficiencias menores del 20% e incluso 0%.	

De igual manera, las Tecnologías de Oxidación Avanzadas (TOAs) como Fotofenton Solar, Ozonización Fotocatalítica solar y UV/H₂O₂ han demostrado excelentes resultados en la

degradación de contaminantes farmacéuticos como ibuprofeno, acetaminofén, cafeína, diclofenaco, carbamazepina, entre otros, con eficiencias superiores al 90%.

Estudios como el de Bernabeu *et al.* (2012) muestran que utilizando Fotofenton solar a pH neutro, se obtiene la completa degradación de compuestos farmacéuticos con concentraciones de $10 \mu\text{gL}^{-1}$, (cafeína, acetaminofén, acetamiprida, amoxicilina, carbamazepina y ácido clofibrico) en 120 minutos de exposición solar.

En la Tabla 4, se plasman algunos estudios previos sobre TOAs para la eliminación de fármacos de aguas residuales.

Tabla 4. Algunos estudios sobre eliminación de fármacos mediante TOAs

AUTOR (ES)	TOA USADA	DESCRIPCIÓN DEL ESTUDIO	RESULTADOS PRINCIPALES
Klamerth <i>et al.</i> (2010)	Fotofenton solar a pH natural	Se estudió la degradación de acetaminofén, carbamazepina, diclofenaco, ibuprofeno y otros fármacos, del agua residual doméstica con concentraciones del orden de los μgL^{-1} . Los experimentos fueron llevados a cabo en un reactor solar parabólico concentrado (CPC) a escala piloto. $[\text{Fe}]_0 = 5 \text{ mgL}^{-1}$ y $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 5 \text{ mgL}^{-1}$ y 50 mgL^{-1} . Tiempo de irradiación: 276 minutos.	Eficiencias de eliminación oscilantes entre el 2 y 38% para los compuestos estudiados (máximo eficiencia con diclofenaco).
Méndez-Arriaga <i>et al.</i> (2010)	Fotofenton con radiación artificial y pH=3	Se evaluó la eficiencia de eliminación de ibuprofeno de una solución de 0.87mM en un Fotoreactor a escala de laboratorio (0,08L). $[\text{Fe}]_0 = 1.2 \text{ mM}$ y $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0.32 \text{ mM}$ Tiempo de irradiación: 120 minutos.	Eliminación de ibuprofeno superior al 80%.
Bernabeu <i>et al.</i> (2011)	Fotocatálisis solar con TiO_2 soportado	Se determinó la eficiencia de eliminación de carbamazepina, diclofenaco y acetaminofén, con concentraciones en el orden de ngL^{-1} , de aguas residuales domésticas previamente tratadas en un sistema biológico. Se usó un reactor solar parabólico concentrado (CPC). Tiempo de irradiación: 180	La fotocatalisis con TiO_2 alcanzó eficiencias de eliminación de por encima del 90%. Las concentraciones de fármacos disminuyeron por debajo de límite de cuantificación.

		minutos.	
Shu <i>et al.</i> (2013)	UV/H ₂ O ₂	Se estudió la fotodegradación de 5 fármacos (naproxeno, carbamazepina, diclofenaco, gemfibrozilo e ibuprofeno). Se usó un aparato especializado para controlar la potencia de irradiación UV. Se prepararon soluciones de cada compuesto y se expusieron a la luz ultravioleta en un beaker de 60 mL. $[H_2O_2]_0 = 0,25 \text{ y } 50 \text{ mgL}^{-1}$ Tiempo de irradiación: 15 minutos.	Eficiencias de remoción del 90% para todos los compuestos. Dosis UV Máxima: 231.6 Jcm⁻² para la carbamazepina
Quiñones <i>et al.</i> (2015)	Fe(III)/H ₂ O ₂ /O ₃ / UV Solar	Se estudió la eliminación de acetaminofén de aguas residuales domésticas tratadas, con una concentración de 200 µgL⁻¹, Los experimentos se realizaron en un fotoreactor solar parabólico concentrado (CPC) con 1,8 L de volumen expuesto, acoplado a un generador de ozono. Tiempo de irradiación: 20 minutos	Eliminación completa del acetaminofén con dosis de 2kJL⁻¹ y 19 mgL⁻¹ de radiación UV y ozono, respectivamente.
Expósito <i>et al.</i> (2016)	Fotofenton solar asistido con ferrioxalato.	Se evaluó la eliminación de COT de un agua residual de la industria farmacéutica, en un fotoreactor solar parabólico concentrado (CPC) de 1500 L. $\frac{[H_2O_2]}{[Fe]} = 0,20, 40, 66, 80 \text{ y } 125$ Concentración máxima inicial de TOC = 400 mgL⁻¹. Tiempo de irradiación: 120 minutos.	Eliminaciones de COT superiores al 79%.

Klavarioti *et al.* (2009) reportan que los compuestos farmacéuticos más estudiados para su eliminación mediante TOAs son el diclofenaco, la carbamazepina, el sulfametoxazol, el ácido clofibrico y el 17 β - estradiol.

En la Tabla 5 se describen algunos estudios que han demostrado que la combinación de TOAs con procesos biológicos, muestran un alto potencial como estrategia para el tratamiento de aguas contaminadas con compuestos farmacéuticos, mostrando eliminaciones mayores de 90% hasta la remoción completa de algunos compuestos.

Tabla 5. Eficiencias de eliminación (%) reportados por diferentes estudios usando sistemas acoplados para el tratamiento de aguas residuales contaminada con fármacos

SISTEMA		FÁRMACOS ANALIZADOS	RESULTADOS PRINCIPALES	AUTOR(ES)
FOTO-CATALÍTICO	BIOLÓGICO			
Ozonización	Lodos activos	40 fármacos encontrados en aguas residuales domésticas	Reportan un amplio rango de porcentajes de remoción que van desde 10 al 95%. Acetaminofén e Ibuprofeno eran removidos en su totalidad en el sistema biológico. Diclofenaco y carbamazepina, <10%.	Rosal <i>et al.</i> (2010)
Fotofenton Solar	Reactor de biomasa inmovilizada-RBI	Ácido nalidixico	Se alcanzaron remociones globales superiores al 95% de carbono orgánico disuelto, de la cual el 33% correspondió al proceso fotoquímico solar y el 62% al tratamiento biológico	Sirtori <i>et al.</i> (2009)
Fotofenton	Lodos activos	Diclofenaco y acetaminofén	Degradación total de los compuestos.	Badawy <i>et al.</i> (2009)
Fotofenton	Reactor SBR	Antibióticos: Amoxicilina y Cloxacilina	Degradación total de los compuestos.	Elmolla & Chaudhuri, (2011)

Con base en la revisión bibliográfica realizada y la mostrada en la Tabla 5, pocos estudios de acoples tecnológicos han evaluado el uso de los humedales construidos como etapa de pretratamiento y/o postratamiento para la eliminación de compuestos farmacéuticos, aun conociendo las bondades que ofrecen este tipo de sistemas para la depuración de aguas

residuales contaminadas con fármacos (Tabla 3). Además, ninguno de los estudios revisados fue realizado bajo condiciones tropicales.

En este sentido, los sistemas acoplados Humedales construidos-TOAs (Fotofenton), podrían ser altamente eficientes e innovadores para la eliminación de fármacos presentes en aguas residuales de diversos orígenes, en países tropicales como Colombia.

3. OBJETIVOS

3.1 GENERAL

Evaluar la eficiencia de eliminación de carbamazepina y diclofenaco presentes en agua residual doméstica mediante un sistema acoplado humedal construido de flujo subsuperficial horizontal (HC FSSH)-Fotofenton (FF) solar a escala de laboratorio.

3.2 ESPECÍFICOS

- Determinar los porcentajes de eliminación de carbamazepina, diclofenaco, materia orgánica (COD) y nitrógeno total (NT) del acople tecnológico, operando bajo tres relaciones $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ (0,1, 0,3 y 0,8).
- Establecer el efecto de la variación de la relación $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ en el desempeño del acople tecnológico para la eliminación de carbamazepina, diclofenaco, materia orgánica (COD) y nitrógeno total (NT) del acople tecnológico.

4. METODOLOGÍA

4.1 Localización del estudio

La investigación se llevó a cabo en las instalaciones de la Planta de Tratamiento de Aguas Residuales Domésticas (PTAR) de la Universidad del Atlántico (Barranquilla, Colombia). A continuación una breve descripción de la ubicación geográfica y condiciones ambientales más relevantes.



- ✓ Coordenadas geográficas:
- ✓ 11° 01' 08'' LN y 74° 52' 19'' LO
- ✓ Elevación máxima de 47 msnm,
- ✓ Temperatura media anual de 32°C
- ✓ Humedad relativa media anual de 82%

Figura 7. Fotografía PTAR Universidad del Atlántico.

4.2 Descripción de Unidades Experimentales

4.2.1 Humedal Construido (HC)

En la Tabla 6, se presentan las características del humedal evaluado. Esta unidad se diseñó y construyó tendiendo como base la metodologías de diseño planteadas por García & Corzo (2008) y por Kadlec & Wallace (2009).

Tabla 6. Descripción de las características del diseño del humedal construido evaluado

CARACTERÍSTICA	VALOR
Área superficial (m ²)	0,375
Altura (m)	0,5
Largo (m)	0,85 (0,75 efectivo)
Ancho (m)	0,5
Lámina de agua (m)	0,3
Porosidad de grava (ϵ) (%)	40

Tamaño de grava (pulgadas)	1
Tipo de grava	Grava de cantera
Caudal teórico (L.d ⁻¹)	18
TRH Teórico (día)	2,5
Tipo de flujo	Subsuperficial horizontal
Operación	Continuo
Carga superficial teórica (g DBO ₅ .m ⁻² .d ⁻¹)	7,2
Concentración promedio de DBO ₅ Afluente (mg.L ⁻¹)	150*
Concentración promedio de DBO ₅ esperada en el Efluente (mg.L ⁻¹)	30**
Vegetación plantada	<i>Cyperus ligularis</i>
Densidad de siembra (Plantas.m ⁻²)	16

* Este dato fue tomado del registro histórico reportado por el Centro de Estudios del Agua (CEA) de la Universidad del Atlántico sobre la calidad del agua residual vertida por el Sistema de Tratamiento del campus universitario.

** Criterio de diseño fijado con base a un 80% de eliminación de DBO₅ esperado en el humedal, de acuerdo con Kadlec & Wallace (2009).



Figura 8. Fotografía del humedal construido utilizado en el experimento.

La macrófita *Cyperus ligularis* fue seleccionada debido a que ha demostrado alcanzar eficiencias de eliminación de contaminantes como materia orgánica y nutrientes del 80% en experimentos similares anteriores (Casierra-Martínez *et al.*, 2017; Charris & Caselles-Osorio, 2016). Estos autores afirman que *C. ligularis*, al distribuirse en el neotrópico, está adaptada a las condiciones ambientales de la zona, además crece en zonas inundables y tiene una buena producción de biomasa (cerca a 2,3 kg.m⁻²). En la Tabla 7 se describe la taxonomía de esta especie. Esta especie es de fácil consecución, pues puede encontrarse en arroyos y cerca al río Magdalena.



Figura 9. *Cyperus ligularis*.
Fotografía: Jhan Charris-Olmos

Tabla 7. Tabla taxonómica *Cyperus ligularis*.

Nombre científico	<i>Cyperus ligularis</i>
Reino	<i>Plantae</i>
Phylum	<i>Magnoliophyta</i>
Clase	<i>Liliopsida</i>
Orden	<i>Cyperales</i>
Familia	<i>Cyperaceae</i>
Género	<i>Cyperus</i>

Tomado de Flora of North America, (2016)

4.2.1.1 Puesta en marcha del humedal

✓ Adaptación de las macrófitas al agua residual

Esquejes de *Cyperus ligularis* fueron colectadas en lugares circunvecinos al campus de la Universidad del Atlántico. Se seleccionaron al azar doce (12) ejemplares que fueron cortados por el tallo a una altura de 15 cm desde la base de la raíz, para posteriormente ser sembrados en botellas plásticas recortadas, con tierra desde donde fueron regadas con agua residual doméstica decantada para el proceso de adaptación.

Este proceso de adaptación consistió de un riego con 300 mL de agua potable, durante dos semanas, dos veces al día, posteriormente se combinó el agua potable con agua residual en una relación 3:1 durante las 2 siguientes semanas, luego 2:1 entre la 5ta y 6ta semana, 1:1 entre la 7ma y 8va semana, 1:2 en la 9na semana, 1:3 en la 10ma y finalmente con agua residual solamente en la 11va y 12va semana, manteniendo la misma frecuencia y cantidad en el riego. El periodo de adaptación duró 3 meses, tiempo considerado suficiente para la

adaptación de las especies vegetales al nuevo ambiente. En esta etapa se emplearon variables como el color de hoja, signos de marchitamiento o clorosis como indicadores de desarrollo de la planta, las cuales se verificaron diariamente. Cuando las plántulas presentaron signos de clorosis o marchitamiento, 100 mL de solución Hoagland eran aplicados una vez a la semana buscando recuperar la salud de la planta.

Cabe aclarar que el medio de soporte fue modificado gradualmente de la siguiente manera, el primer mes solo tierra, el segundo mes 50% tierra y 50% grava, para el último mes, las plantas estaban sembradas solo en grava.



Figura 10. a) Adaptación de *C. ligularis* al agua residual. b) Fotografía de los seis plántulas escogidas para la siembra en el humedal.

✓ Siembra

Luego de lograr la adaptación de las plantas al agua residual y al medio de soporte, se seleccionaron seis (6) plántulas al azar que tuvieran una altura mínima de tallo igual o mayor a 15 cm, para ser sembrados en el humedal construido, el cual previamente estaba lleno con agua residual. Las 6 plántulas restantes se conservaron con el propósito de tener una reserva, en caso que las sembradas en el humedal presentaran algún problema o murieran.



Figura 11. Siembra de plántulas en el humedal.

✓ Estado estacionario

Una vez plantados los esquejes en el humedal, se procedió a alimentarlo con agua residual netamente doméstica por gravedad. El caudal diario fue ajustado con un equipo de venoclisis a razón de 18 L.d^{-1} ($12,5 \text{ mL.min}^{-1}$) a régimen continuo.

Se realizaron mediciones de materia orgánica en términos de la Demanda Química de Oxígeno (DQO) en el agua afluente y efluente, calculando la eficiencia de eliminación alcanzada y la variabilidad de las concentraciones del efluente en términos del Coeficiente de Variación (CV) para determinar el momento en que el sistema alcanzara el estado estacionario, de acuerdo con un criterio de $\text{CV} < 10\%$. Este proceso tomó aproximadamente seis (6) meses posteriores a la plantación, alcanzando un CV de 7,6% ($n=11$) en las concentraciones de DQO del efluente y una eficiencia de eliminación media de 85,6%, dando así inicio al experimento en propiedad.

✓ Enriquecimiento del agua residual con los fármacos

Luego de alcanzar el estado estacionario, se inició el proceso de dopaje del agua residual afluyente con los compuestos farmacéuticos de interés. Se preparó una solución stock de 375 mg.L⁻¹ de CBZ y DCF a partir de patrones certificados Sigma Aldrich®. De ésta solución stock se tomó una alícuota de 2 mL que se agregaba al agua residual afluyente, previamente sedimentada, y se aforaba en un tanque a 50 litros que servía como tanque de alimentación. Luego de dopar el agua sedimentada, se realizó agitación mecánica manual por 20 minutos, antes de alimentar al humedal. La concentración final esperada de cada fármaco fue de 15 µg/L. Esta concentración fue escogida con base en las concentraciones de DCF (5,1 µg.L⁻¹) y CBZ (18,5 µg.L⁻¹) registradas en afluentes de PTARs alrededor del mundo (Zhang *et al.*, 2008; Tran *et al.*, 2018). Cabe resaltar que el proceso de dopaje se realizó para asegurar que en el agua afluyente se encontraran los compuestos de interés.

El agua residual dopada con los fármacos se empezó a alimentar al humedal durante mes y medio, antes de iniciar las corridas experimentales. Esto se realizó con el objetivo de que las plantas se adaptaran a las nuevas condiciones de trabajo.

4.2.2 Fotorreactor Solar

Para aprovechar los altos niveles de radiación solar (6-9 mW.cm⁻².nm⁻¹) y las condiciones climáticas costeras de la ciudad de Barranquilla (32°C y 82% de humedad relativa), se diseñó y construyó un fotorreactor solar Concentrado Parabólico Compuesto (CPC) siguiendo las ecuaciones de diseño propuestas por Malato *et al.* (2007) y Braham & Harris (2009). Los CPC's son captadores estáticos con una superficie reflectante que sigue una involuta alrededor de un reactor cilíndrico. Estos autores recomiendan el uso de este tipo de reactores solares para fotocátalisis y procesos avanzados de oxidación ya que, debido a su diseño, casi toda la radiación UV (no sólo la directa, sino también la difusa) que le llega a la superficie reflectante del reactor puede ser colectada y está disponible para los procesos que ocurren dentro del reactor.

La involuta de la superficie reflectante se diseñó en base a las ecuaciones (19) y (20)

$$\rho = r\theta \text{ para } |\theta| \leq \theta_a + \frac{\pi}{2} \quad (19) \quad \text{parte AB de la curva}$$

$$\rho = \left[\frac{\theta + \theta_a + \pi - \cos(\theta - \theta_a)}{1 + \sin(\theta - \theta_a)} \right] \text{ para } \theta_a + \frac{\pi}{2} \leq |\theta| \leq \frac{3\pi}{2} - \theta_a \quad (20) \quad \text{parte BC}$$

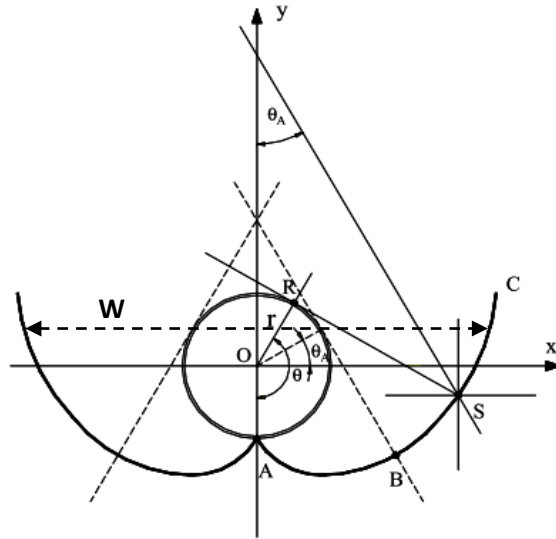


Figura 12. Esquema para la construcción de un reactor Cilindro-Parabólico Compuesto (CPC).
Tomado y adaptado de Blanco *et al.* (2004)

En las ecuaciones 19 y 20, θ_a representa un parámetro importante para el diseño del fotoreactor llamado ángulo de semiapertura que es el rango angular dentro del cual todos los rayos incidentes en el plano de apertura del colector van, bien a incidir directamente sobre el reactor, o bien a ser reflejados sobre él, sin necesidad de mover el conjunto. Otro parámetro importante en el diseño es la razón de concentración R_C , que se define según la ecuación 21:

$$R_{C,CPC} = \frac{1}{\sin \theta_a} = \frac{W}{2\pi r} \quad (21)$$

Dónde W es el ancho de la involuta formada.

El fotoreactor se diseñó con un semi-ángulo de aceptación de $\theta_a = 90^\circ$, lo que hace que $R_{C,CPC} = 1$. Esto quiere decir que cualquier fotón que llegue al plano de apertura del colector, sea cual sea su dirección, va a poder ser aprovechado en el reactor y además cada curva del CPC sea una involuta ordinaria (los puntos B y C coinciden). De la ecuación (21) se deduce que el ancho de la superficie reflectante será igual $2\pi r$.

El fotoreactor solar fue construido para tratar un volumen de agua de 3 L y consistió en un sistema de 2 tubos de Polimetilmetacrilato (PMMA) que operó en modo batch, durante 3 horas, entre 10:00 y 13:00, donde los índices de radiación solar son más altos. El agua se almacenaba en un tanque de 5 litros y se hacía recircular a través de los tubos mediante una bomba sumergible de 45 Vatios.

El diámetro externo e interno de los tubos fue de 42 mm y 36 mm, respectivamente. El largo de los tubos fue de 50 cm, obteniendo así un volumen total expuesto a la radiación solar de aproximadamente 1 L. El ancho de la superficie reflectante para cada tubo fue de 13 cm y su material de construcción fue aluminio pulido, escogido por sus excelentes propiedades de reflectividad en el espectro UV (Blanco *et al.*, 2004).

Malato *et al.* (2007) sugieren que para obtener máximas eficiencias en la captación de la radiación solar para colectores no concentrados, el fotorreactor debe estar inclinado sobre la horizontal un ángulo semejante a la latitud del lugar geográfico donde se encuentre instalado el sistema, orientado a la Línea del Ecuador. Por lo que el fotorreactor mantuvo una inclinación de 11° que es la latitud de la ciudad de Barranquilla (11° 01' 08'' Latitud norte).

En las siguientes figuras se presenta un esquema de las dimensiones del fotorreactor solar construido:

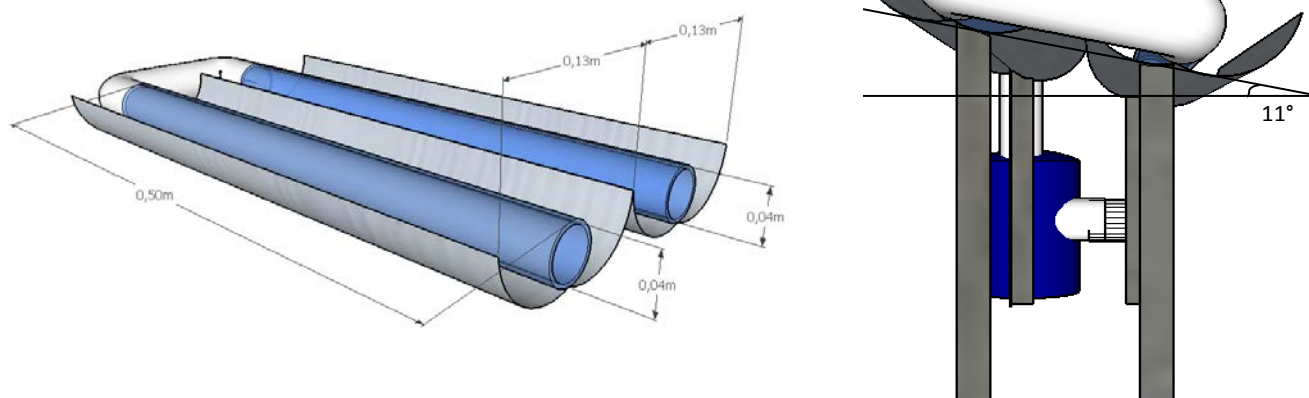


Figura 13. Esquema de las dimensiones del sistema tubular y la superficie reflectante.

4.2.2.1 Puesta en marcha del Fotorreactor

Antes de comenzar cualquier ensayo experimental, el fotorreactor fue cubierto con la lona oscura (para evitar fotorreacciones no deseadas). Posteriormente, tres (3) litros de agua residual efluente del humedal (punto intermedio) fueron cargados al fotorreactor. Una vez cargados, se añadieron 50 mg.L⁻¹ de H₂O₂, y el agua circuló, por los tubos cubiertos durante 5 minutos con ayuda de una bomba sumergible. El Fe²⁺ como FeSO₄·7H₂O, fue añadido para asegurar las relaciones Fe²⁺/H₂O₂ anteriormente descritas. Finalmente, pasados 5 minutos de recirculación del agua, el fotorreactor fue descubierto para dar inicio a la reacción Fotofenton.



Figura 14. Fotografía del Fotorreactor solar usado durante la investigación

4.2.3 Sistema acoplado y tratamientos evaluados

En la siguiente figura se presenta un esquema del acople tecnológico evaluado en esta investigación.

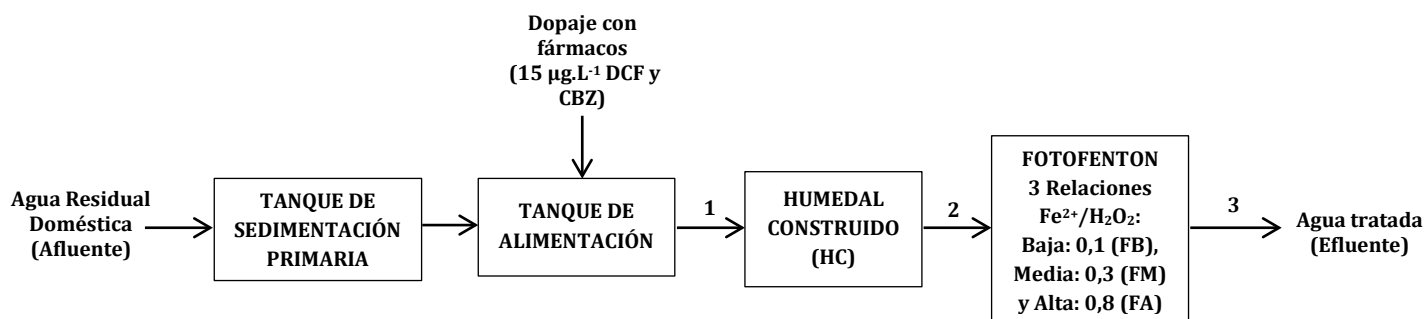


Figura 15. Esquema del acople tecnológico. (1) Afluente, (2) Intermedio (Efluente del humedal) y (3) Efluente del acople.

Sirtori (2010), Klavarioti *et al.* (2009) y Oller *et al.* (2011) sugieren que, cuando el agua residual tiene alta carga de compuestos biodegradables, sea tratada primero mediante un sistema biológico y luego se afine en un sistema fotoquímico. Por el contrario, cuando el agua residual contenga alta carga de compuestos biorrecalcitrantes la mejor opción es tratarlos de manera fotoquímica primero para aumentar su biodegradabilidad y que posteriormente sea tratada en un sistema biológico. Sin embargo, para esta segunda opción, algunos investigadores como Wang *et al.* (2017) sugieren que debe prestarse mucha atención a las concentraciones residuales de los agentes oxidantes usados en las tecnologías

fotoquímicas (peróxido de hidrógeno, ozono, etc.), pues estos pueden tener impactos negativos en la ecología microbiana del sistema biológico subsecuente.

Como el agua residual afluente de este estudio fue de origen doméstico (agua residual producida por comunidad universitaria), se decidió seleccionar la primera ruta de tratamiento (Biológico-Fotoquímico). Los estudios que prefieren la otra ruta de tratamiento (Fotoquímico-Biológico) lo recomiendan debido a que el origen de las aguas residuales que tratan es de industrias farmacéuticas, donde se esperan altas cargas de este tipo de compuestos (Badawy *et al.*, 2009; Sirtori *et al.*, 2009).

Luego del tratamiento biológico el agua se trató en el fotorreactor solar Fotofenton (punto 2 en la figura 15), en donde se aplicaron tres (3) tratamientos para evaluar la eficiencia de eliminación de los compuestos de interés: (1) HC+FB, (2) HC+FM y (3) HC+FA, en los cuales se aplicaron relaciones $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ de 0,1, 0,3 y 0,8, respectivamente. Para alcanzar estas relaciones, se fijó una dosis inicial de peróxido de 50 mgL^{-1} y se establecieron tres dosis de Fe^{2+} así: 5, 15 y 40 mg.L^{-1} .

Estas relaciones fueron seleccionadas con base en los estudios realizados por Klammerth *et al.* (2009, 2010) en la Plataforma Solar de Almería en España, con agua residual efluente de una PTAR municipal, en los que evaluaron la eliminación de diferentes compuestos farmacéuticos entre ellos carbamazepina y diclofenaco utilizando Fotofenton solar. La fuente de hierro que se usó fue el Sulfato Ferroso (FeSO_4) y peróxido de hidrógeno al 50% P/P. Es importante resaltar que el proceso Fotofenton se llevó a cabo a pH natural del agua (entre 7,2 y 7,5).

Como puede deducirse, el peróxido siempre estuvo en exceso, esto para beneficiar la producción de radicales $\text{OH}^\bullet$ que son las especies químicas encargadas de oxidar los compuestos orgánicos de interés (Ndounla & Pulgarin, 2014), sin embargo como se mencionó anteriormente, el exceso de H_2O_2 , podría no ser beneficioso en la reacción Fenton (Ec. 9) (Mirzaei *et al.*, 2017).

En la Figura 16, se observa el Radiómetro CUV5 (UV Kipp&Zonen) para la medición de la radiación solar UV, el equipo tuvo la misma inclinación del fotorreactor (11°).



Figura 16. Acople tecnológico Humedal FSSH-Fotofenton solar. Encerrado en rojo, el radiómetro CUV5 (UV Kipp&Zonen)

4.3 Monitoreo y frecuencia de muestreo

Se tomaron muestras en los puntos 1 y 2 descritos en la Figura 15. El volumen total recolectado en el punto 2 fue de 10 litros, un litro se destinó para análisis de laboratorio y los otros 9 litros restantes se usaron para realizar las pruebas en el fotorreactor.

La muestra tomada en el punto 2 se dividía en 3 partes iguales, cada una para ser sometida a los diferentes tratamientos antes mencionados (HC+FB, HC+FM y HC+FA). El primer tercio de la muestra se trataba el mismo día que se recolectaba con una relación $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ escogida al aleatoriamente (por ejemplo, 0,1), el segundo y el tercer tercio se conservaban refrigerados para ser tratados en días seguidos posteriores con las otras dos relaciones faltantes también escogidas aleatoriamente (0,8 el segundo día y 0,3 el tercero). Las corridas en el fotorreactor siempre se realizaron a la misma hora: de 10:00 a 13:00 (3 horas).

Se obtuvieron 5 muestras por semana: Afluente, Intermedio y los tres (3) efluentes del proceso avanzado de oxidación (uno por cada relación). Esta frecuencia de muestreo se

desarrolló durante 6 semanas, para completar 6 réplicas por cada relación, obteniendo así un total de 30 muestras analizadas.

$$\frac{5 \text{ muestras}}{\text{semana}} \times \frac{6 \text{ semanas}}{\text{experimento}} = \frac{30 \text{ muestras}}{\text{experimento}}$$

Para garantizar independencia entre las corridas de cada relación $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, el fotorreactor se lavaba inmediatamente finalizado el tratamiento con una solución de H_2SO_4 2N para evitar precipitaciones de hierro que pudieran alterar corridas posteriores. Finalmente, se enjuagaba con abundante agua ultrapura para remover el H_2SO_4 .

4.4 Medición de covariables

Con la misma frecuencia de muestreo descrita anteriormente, se midieron las concentraciones de materia orgánica (COD) y Nitrógeno Total (orgánico + inorgánico) en los puntos 1, 2 y 3 de la Figura 15, para evaluar la eficiencia de eliminación de estos contaminantes en el sistema acoplado, además de valorar la influencia de cada uno de los tratamientos en la eficiencia global. Aunque en el HC teóricamente se esperaba la formación de nitratos y otras formas de nitrógeno inorgánico, la medición de estos iones no fue considerada en la metodología, pues en los objetivos de la investigación no se contempló la descripción del balance de Nitrógeno en el HC.

Además, se midieron otras covariables y parámetros *in situ* como el pH, la conductividad eléctrica, el potencial Redox, la temperatura, el oxígeno disuelto y la radiación solar UV, que son importantes para explicar el comportamiento de los procesos físicos, químicos y biológicos que se dan durante el tratamiento.

Adicionalmente, se midió la concentración de carbonatos (HCO_3^-), sulfatos (SO_4^{2-}), fosfatos (PO_4^{3-}) y cloruros (Cl^-) del agua residual efluente del humedal (punto 2-Intermedio), para determinar su interferencia en la reacción Fotofenton (Klamerth, 2011).

En la siguientes Tablas, se resumen los métodos estandarizados y los equipos utilizados:

Tabla 8. Medición in situ de parámetros de calidad del agua residual.

VARIABLE IN SITU	MÉTODO UTILIZADO	EQUIPO
pH (Unidades de pH)	Electrométrico	Sonda Multiparamétrica WTW (Multi 9430).
Conductividad Eléctrica (μScm^{-1})	Electrométrico	
Potencial de Óxido Reducción (mV)	Electrométrico	
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Electrométrico	
Oxígeno Disuelto ($\text{mg O}_2\text{L}^{-1}$)	Electrométrico	
Radiación Solar	Radiométrico UV	CUV5 Radiómetro UV Kipp&Zonen

Tabla 9. Medición de las concentraciones de contaminantes en agua residual afluente y efluente.

VARIABLE	APHA-AWWA-WPCF (2012)	EQUIPO
DQO (mgL ⁻¹)	5220 D	Espectrofotómetro HACH DR 2700
COD (mgL ⁻¹)	5310 C	Shimadzu TOC-V CPH
Nitrógeno Total (NT) (mgL ⁻¹)	4500 N	Espectrofotómetro HACH DR 2700
Alcalinidad (mg HCO ₃ ⁻ .L ⁻¹)	2320 B	-----
Sulfatos (mg SO ₄ ²⁻ .L ⁻¹)	4500 P	Espectrofotómetro HACH DR 2700
Fosfatos (mg PO ₄ ³⁻ .L ⁻¹)	4500 SO ₄	
Cloruros (mg Cl ⁻ .L ⁻¹)	4500 Cl ⁻	-----

4.5 Medición de peróxido residual y de hierro en las muestras tratadas

Para cuantificar la cantidad de peróxido consumido en la reacción Fotofenton, se midió la concentración de peróxido residual en cada uno en las muestras tratadas. Éste se cuantificó mediante Volumetría yodométrica según lo establecido por Oller (2008) (Ver anexo A).

La concentración de hierro total fue determinada por el método 3500-Fe de APHA-AWWA-WPCF (2012) para evaluar su acción catalítica y posible precipitación.

4.6 Medición de compuestos farmacéuticos (Variables de respuesta)

En cada punto de muestreo se midió la concentración de CBZ y DCF para evaluar el desempeño del acople tecnológico para la eliminación de los mismos. La medición se realizó mediante Cromatografía de Gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS), después de una extracción en fase sólida (SPE).

✓ Preparación de las muestras y derivatización

La preparación de las muestras se hizo siguiendo lo descrito por Arrubla-Vélez (2016), Matamoros & Bayona (2006) y Sebők *et al.* (2008) y se precedió como sigue:

0.45 L de muestra fueron filtrados usando una membrana de celulosa de 0.45 µm y luego acidificadas con ácido clorhídrico concentrado hasta pH 2 o inferior. Luego, se doparon con 1 mL de solución stock de surrogate (5µg/mL de Diazepam). Posteriormente, fueron percoladas a través de un cartucho SPE Phenomenex Strata X 33µm Polymeric Reverse

Phase (200 mg/ 6mL), previamente activado con 5 mL de n-hexano, 5 mL de acetato de etilo, 10 mL de metanol y 10 mL de agua ultrapura acidificada (pH=2). La percolación de las muestras se realizó a una tasa de 2 mL.min⁻¹ hasta que los cartuchos se secaron. Finalmente, los analitos se eluyeron con 5 mL de acetato de etilo a una tasa 2 mL.min⁻¹. El protocolo completo de tratamiento de las muestras se describe en la Figura 17.

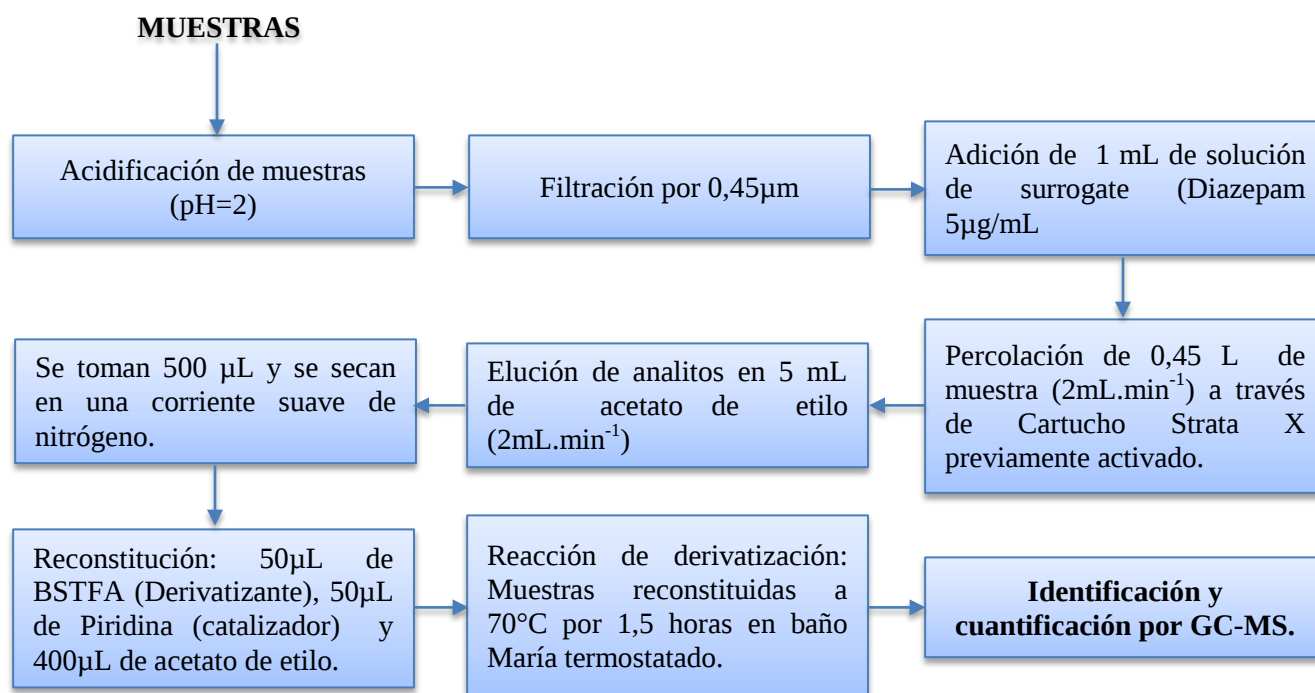


Figura 17. Diagrama de flujo para Preparación y derivatización de muestras para cuantificación por GC-MS

500 µL del eluido fueron secados con una corriente suave de nitrógeno para eliminar cualquier rastro de humedad y se reconstituyen añadiendo 50µL de BSTFA (con 1% de TMCS) como agente derivatizante, 50µL de Piridina (catalizador de la reacción de sililación) y 400µL de acetato de etilo. Posteriormente, las muestras fueron sometidas a calentamiento en un baño María a 70°C por 1.5 horas para completar la sililación de los grupos carboxilos y la formación de los derivados trimetilsilil (TMS) de los compuestos de interés para su posterior identificación y cuantificación por GC-MS.

✓ Condiciones instrumentales GC-MS

Las muestras se analizaron en un Cromatógrafo de Gases Agilent 7890B, acoplado a un Detector de Masas modelo 5977A. En la Tabla 10 se describen las características del método cromatográfico empleado.

Tabla 10. Resumen de las condiciones instrumentales

Característica	Información
Tipo de Columna	HP-5ms (30m x 250 µm x 0.25 µm)
Gas de arrastre	Helio
Flujo del gas	1,5 mL/min
Volumen de Inyección	2 µL
Temperatura de Inyección	250°C
Modo de Inyección	Splitless
Programación de temperatura del horno	Comienza en 80 °C y se mantiene por 1 minuto, sube a 160°C a una tasa 20°C/min, luego llega a 300°C a una tasa de 10°C/min y se mantiene un minuto.
Temperatura del detector de Masas	300 °C
Modo de adquisición de datos del detector de Masas	Monitoreo Selectivo de Iones (SIM)
Solvent Delay	8 minutos

En la Tabla 11 se describe la relación masa/carga (m/z) de los iones monitoreados en modo SIM y los tiempos de retención de los derivados TMS de los compuestos de interés.

Tabla 11. Relación m/z seleccionados en modo SIM y tiempos de retención de los compuestos derivatizados (TMS).

Compuesto	Ion de cuantificación	Iones calificadores	Tiempo de retención (min)
TMS*-Carbamazepina	193	194, 308	16.08±0.2
TMS*-Diclofenaco	214	242, 277	16.29±0.2
Diazepam	256	283	17.82±0.4

*TMS: Trimetilsilil

Las características analíticas del método se describen en la Tabla 12. Los porcentajes de recuperación del surrogate estuvieron en un rango de 85 a 110%.

Tabla 12. Características analíticas del método (curva de calibración)

Compuesto	Límite de detección (LD) (µg.L ⁻¹)	Límite de cuantificación (LC) (µg.L ⁻¹)	Rango de linealidad (µg.L ⁻¹)	r^2
TMS*-Carbamazepina	0,13	0,39	LC-23,3	0,999
TMS*-Diclofenaco	0,12	0,41	LC-23,3	0,999
Diazepam (Surrogate)	1,83	5,54	LC-17,7	0,995

4.7 Variables en plantas

Al inicio y al final del experimento, se estimó la biomasa vegetal sembrada y cosechada, respectivamente. La biomasa se discriminó en aérea y radicular, ambas fueron prensadas y

secadas en un horno a 70°C durante 3 días y cuantificada en una balanza electrónica marca Ohaus (Modelo Trooper).

$$\text{Biomasa Producida}(\text{kg. m}^{-2}) = \frac{\text{Biomasa Cosechada (kg)} - \text{Biomasa Sembrada(kg)}}{\text{Área del Humedal (m}^2\text{)}} \quad (22)$$

Por otro lado, desde que las plantas fueron sembradas en el HC, se midió la altura de las mismas desde la base del tallo hasta la parte más alta de la planta (vegetativa o reproductiva) y el número de brotes para estimar el porcentaje de cobertura alcanzado.

4.8 Cálculo de la eficiencia del sistema acoplado

El cálculo de la eficiencia de eliminación de cada contaminante estudiado se realizó teniendo en cuenta las concentraciones de entrada y salida de los compuestos estudiados, con base en la siguiente ecuación:

$$\eta_i = \frac{C_{0i} - C_i}{C_{0i}} \times 100 \quad (23)$$

Dónde:

C_{0i} = Concentración afluente del contaminante i

C_i = Concentración efluente del contaminante i

η_i = Eficiencia de eliminación del contaminante i

4.9 Cálculo del Cociente de Amenaza

Debido a las potenciales amenazas de los microcontaminantes en los ecosistemas acuáticos, se calculó el riesgo de la presencia de los fármacos estudiados en cuerpos de agua superficiales y en general en cualquier ecosistema acuático, se utilizó el cociente de amenaza HQ (por sus siglas en inglés), que es el cociente de la concentración del fármaco en el cuerpo de agua sobre la concentración predicha sin efecto (PNEC) (Matamoros *et al.*, 2016).

$$\text{HQ} = \frac{\text{MEC}}{\text{PNEC}} \quad (24)$$

Donde,

MEC: Concentración del compuesto medida en el medio ambiente (que en este caso será la concentración medida en cada punto del sistema acoplado)

PNEC: Concentración predicha sin efecto

El valor de PNEC que se usará para el cálculo del HQ se tomará de lo reportado por Matamoros *et al.* (2016) como material suplementario. Los valores para PNEC se estimaron para *Daphnia magna*, dividiendo los valores de EC_{50} conseguidos en 48 horas, por un factor arbitrario recomendado de 1000.

4.10 *Diseño experimental y Análisis estadístico*

✓ *Estadística descriptiva*

Se realizaron cálculos de estadísticos de medidas de la tendencia central y de dispersión, así como la elaboración de distintos gráficos como cajas y alambres, gráficos de barras, gráficos de cuadrantes y valores individuales empleando para ello los programas R y SigmaPlot 12.5.

Se seleccionaron los estadísticos y gráficos que mejor representaron los datos y permitieron una fácil interpretación del comportamiento de los mismos.

✓ *Estadística inferencial*

Teniendo en cuenta las características del experimento y la manera cómo se evaluó el sistema acoplado para la eliminación de los fármacos de interés, el diseño experimental empleado en esta investigación fue un modelo mixto.

De acuerdo con Brown & Prescott (2006) la teoría del Modelo Mixto extiende el modelo de efectos fijos para incluir los efectos aleatorios o los coeficientes aleatorios dentro del modelo y los términos de varianzas heterogéneas y correlación en la matriz de varianza residual. La metodología de los modelos lineales mixtos amplía el modelo clásico a situaciones donde los supuestos de independencia entre las medidas de los sujetos y la homogeneidad de las matrices de covarianza no son requeridos (Arnau & Balluerka, 2004); permite además realizar una aproximación más sencilla para el modelamiento de los errores, analizar los datos cuando se tienen observaciones faltantes o datos perdidos, utilizar todos los datos recolectados y proporcionar un análisis más sencillo de la información obtenida.

El modelo mixto es útil cuando:

- Las observaciones no son independientes.
- Se considera a un individuo al cual se le aplica varios tratamientos.
- Se desea estimar la estructura de correlación de los datos.

Una alternativa para la modelación de medidas correlacionadas es el uso del Modelo de Efectos Aleatorios que es un caso particular de los Modelos Lineales Mixtos, en este tipo de modelos se busca encontrar la relación aritmética que tiene la variable de respuesta con los factores fijos y a su vez modelar la variación existente entre las unidades observacionales, esta variación se puede modelar a través de la inclusión del efecto del individuo como un bloque aleatorio, que para este caso los individuos son las muestras de agua residual enriquecida con los fármacos que ingresan al sistema acoplado. Con base en lo anterior, el modelo mixto más apropiado para el presente estudio es el que se menciona a continuación:

$$y_{ik} = (\tau_0 + b_k) + \tau_i + M_{ijk} + \varepsilon_{ik} \quad (25)$$

Donde,

y_{ijk} : variable de respuesta (% de eliminación del fármaco).

τ_0 : nivel medio de eliminación del fármaco.

b_k : cambio del nivel medio sobre la eliminación del fármaco debido a la k-ésima muestra de agua.

τ_i : efecto debido al i-ésimo sistema acoplado (tratamiento) (i=1,2,3)

(1:HC+FB, 2: HC+FM, 3: HC+FA)

M_{ijk} : efecto de la j-ésima covariable (COD, NT, Radiación UV, pH) sobre el porcentaje de eliminación del fármaco medida en el i-ésimo sistema de acoplado y k-ésima réplica.

ε_{ik} : error aleatorio debido a factores no controlados o no controlables.

La matriz de experimentos fue la siguiente:

Tabla 13. Matriz de experimentos

Tratamientos (i)	Bloques (Muestras de agua) (k)					
	1	2	3	4	5	6
HC+FB	y_{11}	y_{12}	y_{13}	y_{14}	y_{15}	y_{16}
HC+FM	y_{21}	y_{22}	y_{23}	y_{24}	y_{25}	y_{26}
HC+FA	y_{31}	y_{32}	y_{33}	y_{34}	y_{35}	y_{36}

Es importante resaltar que los tratamientos fueron aplicados de manera aleatoria a cada bloque (muestra de agua) en días consecutivos.

Para los casos donde fue necesario se realizaron pruebas de comparación múltiple LSD de Fisher con corrección de Bonferroni para determinar diferencias significativas entre los sistemas acoplados. El análisis estadístico se llevó a cabo empleando el programa de libre distribución R versión 3.4.4 (R Development Core Team, 2018) y el programa InfoStat versión 2018 (Di Rienzo J.A., Casanoves F., alzarinBi M.G., Gonzalez L., Tablada M.,

Robledo C.W. Grupo InfoStat, FCA, Universidad Nacional de Córdoba, Argentina.), determinando diferencias estadísticas a un nivel de significancia del 5%.

Finalmente, para establecer si hubo o no diferencias estadísticamente significativas entre los valores de las variables *in situ* de afluente y efluente registradas en el HC se realizaron pruebas *t* para muestras pareadas, todas con un nivel de confianza del 95%.

5. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

A continuación, se discutirán los resultados del sistema acoplado para las variables *in situ*, luego los resultados obtenidos en cuanto a la eliminación de Carbono Orgánico Disuelto (COD), Nitrógeno Total y finalmente para los compuestos farmacéuticos de interés.

5.1 COMPORTAMIENTO Y DINÁMICA DE VARIABLES *in situ*

En la Tabla 14 se encuentran los resultados obtenidos de las variables *in situ* durante el tratamiento.

Tabla 14. Dinámica de las variables *in situ* a través de los tratamientos. Desviación Estándar en paréntesis. (n=6)

VARIABLE	Afluente Humedal	Intermedio (Efluente humedal)	ACOPLES		
			HC+FB*	HC+FM*	HC+FA*
Temperatura (°C)	29,4 – 32,1	29,9 – 31,9	38,7 – 41,2	38,9 – 40,9	38,9 – 41,0
pH (Unidades de pH)	7,38-7,55	7,27-7,32	7,93-8,48	7,94-8,39	7,35-8,15
E_H (mV)	(-345,5) - (-80,0)	(-38,1) - (82,2)	189,3-222,8	187,1-229,6	180,9-232,5
Oxígeno Disuelto (mg.L ⁻¹)	0,03(±0,02)	0,22(±0,14)	10,42(±1,69)	9,36(±1,89)	7,82(±0,59)
Radiación UV (W.m ⁻²)	----	----	33,27(±7,13)	27,16(±7,51)	29,19(±5,38)
Turbiedad (UNT)	26,7(±16,2)	1,33(±0,4)	----	----	----
Conductividad eléctrica (µS.cm ⁻¹)	617(±93)	620(±100)	----	----	----

*FB, FM y FA se refieren a la relación Fe^{2+}/H_2O_2 de 0,1, 0,3 y 0,8, respectivamente.

✓ Temperatura

Como se observa, la temperatura varió entre 29,4°C y 32,1°C en el afluente y se mantuvo en un rango similar luego del tratamiento en el humedal. Una prueba t para muestras pareadas confirma que no existen diferencias estadísticamente significativas entre las temperaturas de afluente y efluente registradas para HC ($p>0,05$). Luego del tratamiento en el fotorreactor solar, se alcanzan valores entre 38,7°C y 41,2°C, incremento explicado por la exposición a la radiación solar durante las tres (3) horas de reacción.

Autores como Akrotos & Tsihrintzis (2007) reportan que los procesos de eliminación de contaminantes en HC FSSH, se llevan a cabo en temperaturas comprendidas entre 16,5 y 32°C, además Caselles-Osorio *et al.* (2017) afirman que la actividad bacteriana aumenta con la temperatura, haciendo que la degradación sea potencialmente mayor a temperaturas relativamente altas (>20°C). Por su parte, la temperatura es una variable importante en el

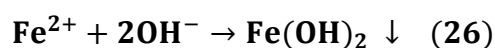
proceso de Fotofenton solar, pues un incremento de la misma puede acelerar la velocidad de reacción entre los iones ferrosos y el peróxido causando una mayor generación de radicales $\text{HO}^\bullet$. Sin embargo, a temperaturas superiores a los 40°C, la tasa de eliminación de contaminantes podría decrecer (Mirzaei *et al.*, 2017).

De acuerdo con lo anterior, las temperaturas registradas durante el tratamiento en el sistema acoplado son óptimas para la degradación de los contaminantes tanto en el humedal como el fotorreactor solar.

✓ pH

Los valores de pH en el afluente estuvieron entre 7,38 y 7,55, que son valores ligeramente básicos, pero típicos en aguas residuales domésticas de acuerdo a lo reportado por Metcalf & Eddy (2003) y Romero Rojas (2013). Luego del tratamiento en el HC, los valores de pH disminuyen ligeramente (7,27-7,32), sin embargo la prueba t para muestras pareadas demostró que existen diferencias estadísticamente significativas entre los valores del afluente con respecto a los registrados en el efluente ($p < 0,05$). Ésta disminución podría estar asociada a los diferentes procesos biológicos que se dan en el humedal como la degradación anaeróbica de la materia orgánica (formación de ácidos orgánicos en la etapa de acidogénesis) y los de nitrificación-desnitrificación, que dependen de las condiciones aeróbicas-anaeróbicas y del pH del agua (Leto *et al.*, 2013). De acuerdo con Romero Rojas (2013) en las reacciones del proceso de nitrificación-desnitrificación, se consumen 8,6 $\text{mg.L}^{-1} \text{HCO}_3^-$ por cada mg.L^{-1} de $\text{N} - \text{NH}_4^+$ oxidado, o sea 7,1 mg.L^{-1} de alcalinidad ($\text{mg CaCO}_3\text{L}^{-1}$), esto implica que el equilibrio de carbonatos se desplace haciendo que el pH disminuya, hecho que podría explicar los resultados obtenidos. Los resultados son consistentes con lo reportado por autores como Casierra-Martínez *et al.*, (2017) y Charris & Caselles-Osorio (2016), quienes reportan una ligera disminución en el pH luego del tratamiento en HC plantados *C. ligularis*.

En cuanto a Fotofenton, el pH juega un papel decisivo en el desempeño del tratamiento. Se ha reportado que valores de pH alrededor de 3.0 son óptimos para la reacción Fenton, mientras que valores por encima de 5,0, son menos eficientes debido a la posible formación de hidróxidos ferrosos que pueden precipitar (Ec. 26) por su escasa solubilidad, lo que disminuiría la cantidad de hierro soluble para la reacción Fenton y además aumentaría la turbiedad del agua, haciendo que la transmisión de la radiación solar disminuya (Mirzaei *et al.*, 2017).



Otra razón por la cual la eficiencia de la fotodegradación a $\text{pH} > 4,0$ puede afectarse, es por la disminución de la velocidad de descomposición del peróxido en radicales $\text{HO}^\bullet$ y su consecuente descomposición en agua y oxígeno (Titouhi & Belgaied, 2016). Además, según la ecuación (1), a estos valores de pH ($> 4,0$), el equilibrio se desplaza a la izquierda, haciendo que se reduzca la generación de los radicales.

A pesar de que los valores de pH en el intermedio no fueron óptimos para la reacción Fotofenton, algunos autores afirman que a pH neutros del agua y ligeramente ácidos ($> 6,0$) también se pueden obtener buenas eficiencias de eliminación de contaminantes orgánicos (incluso mayores al 90%) (Bernabeu *et al.*, 2011; Carra-Ruiz, 2011; Clarizia *et al.*, 2017; Klammerth *et al.*, 2010; Vermilyea & Voelker, 2009; De Luca, 2016).

Como se observa, luego del tratamiento con Fotofenton solar, el pH aumentó a valores hasta de 8,48. Este aumento puede estar relacionado con la generación de iones hidroxilo ($\text{HO}^\bullet$) en las reacciones Fotofenton tal como lo indican en las ecuaciones 1, 5 y 6. Sin embargo, Gernjak (2006) asegura que la variación del pH luego del tratamiento con Fotofenton depende de los iones inorgánicos intermedios generados durante la mineralización de compuestos orgánicos (por ejemplo, iones cloruros se mineralizan a HCl , iones sulfatos a H_2SO_4 , nitrógeno orgánico a amonio, etc), es decir que dependiendo de la cantidad de estos iones inorgánicos, el valor del pH se afectará en mayor o menor medida.

✓ **Oxígeno Disuelto (OD) y Potencial Redox (E_H)**

Se registró alta variabilidad en los valores de potencial redox en el afluente, como resultados de la dinámica de vertimientos de las actividades de la comunidad universitaria. A pesar de la variabilidad, los valores fueron siempre negativos, mostrando la prevalencia de condiciones reductoras y anaeróbicas en el agua, hecho que respalda las bajas concentraciones de oxígeno disuelto registradas.

Luego del tratamiento en el HC, se observó un ligero aumento en las concentraciones de OD. El análisis estadístico mostró que existen diferencias significativas entre las concentraciones de OD medidas en el afluente y efluente ($p < 0,05$). Si bien, en los humedales de flujo subsuperficial horizontal prevalecen las condiciones anaeróbicas, el aumento en estas concentraciones puede obedecer a procesos de translocación de oxígeno por las plantas que aportan oxígeno al sistema a través de la zona radicular (Gasiunas, 2011; Nivala *et al.*, 2013). Este aporte de oxígeno genera el desplazamiento del E_H hacia valores más positivos, mostrando un cambio a condiciones facultativas (Kadlec & Wallace, 2009).

Después del tratamiento con Fotofenton solar, se observó un aumento significativo en las concentraciones de OD ($> 7,82 \text{ mg.L}^{-1}$). Este aumento estaría relacionado con la reacción

del peróxido de hidrógeno con radicales hidroxilos y la consecuente producción de oxígeno (Ec. 11-12), además cuando los valores de pH son mayores a 4,0, el H₂O₂ se descompone en agua y oxígeno (Mirzaei *et al.*, 2017). Por otro lado, autores como Miralles-Cuevas *et al.* (2014) aseguran que la generación de grandes cantidades de oxígeno (>7,0 mg.L⁻¹) representa condiciones ineficientes de reacción.

✓ Radiación UV

El uso de la radiación solar UV para procesos fotocatalíticos ha sido reportado por innumerables autores, mostrando buenos resultados en la degradación de contaminantes orgánicos (Colina-Márquez *et al.*, 2013; Expósito *et al.*, 2016; Klammerth *et al.*, 2010; Quiñones *et al.*, 2015; Zapata *et al.*, 2010, entre otros). La intensidad de radiación solar UV tiene una relación lineal con la eficiencia de degradación de contaminantes, en el rango de 20 a 30 W.m⁻², mostrando que cuanto mayor sea la intensidad de radiación, mejor será la activación del proceso fotocatalítico (García Álvarez *et al.*, 2012). Fotofenton es el proceso avanzado de oxidación más indicado para utilizar la radiación solar, pues los hidróxidos de hierro y sus complejos orgánicos absorben en el UV y parte del espectro visible.

El promedio de los valores medidos durante la investigación muestran valores de radiación total UV superiores a , que son valores óptimos para aplicar procesos fotocatalíticos (Gernjak, 2006). La posición geo-astronómica de la ciudad de Barranquilla (zona costera tropical, cercana al Ecuador) favorece que durante buena parte del año, la radiación solar UV sea alta (6-9 mW.cm⁻².nm⁻¹) (IDEAM *et al.*, 2005). PNUMA (2010) reporta que el índice de radiación solar UV en el trópico es superior a 8,5 en la mayor parte del año, mientras que en otras latitudes se encuentra entre 0,5 y 8,5, haciendo que la aplicación de Fotofenton solar en condiciones tropicales sea altamente eficiente.

Una manera de incluir la radiación solar UV en los cálculos cinéticos de los experimentos de degradación es mediante el cálculo de dos parámetros ampliamente reconocidos: la Energía Total Acumulada ($Q_{UV,n}$, en kJ.L⁻¹) y el Tiempo de Iluminación Normalizado ($t_{30W,n}$). Ambos parámetros representan aproximaciones matemáticas que permiten comparar resultados obtenidos en experimentos llevados a cabo bajo diferentes condiciones meteorológicas, normalizando las radiaciones solares obtenidas con respecto a una radiación solar UV de 30 W.m⁻², que es la radiación solar media en un día perfectamente soleado alrededor de las 12:00 m (Klammerth, 2011; Oller, 2008).

$$Q_{UV,n} = Q_{UV,n-1} + \Delta t_n \cdot \overline{UV} \cdot \frac{A_r}{V_t}; \quad \Delta t_n = t_n - t_{n-1} \quad (t_0 = 0, n = 1) \quad (27)$$

$$t_{30W,n} = t_{30W,n-1} + \Delta t_n \cdot \frac{\overline{UV}}{30} \cdot \frac{V_i}{V_t}; \quad \Delta t_n = t_n - t_{n-1} \quad (t_0 = 0, n = 1) \quad (28)$$

Δt_n representa el intervalo de exposición a la radiación entre muestreos, $\overline{UV}$ es el promedio de radiación solar UV medida entre t_{n-1} y t_n . A_r es el área del colector que recibe la radiación, V_i el volumen iluminado, V_t el volumen total del fotorreactor.

Con el objetivo de comparar las eficiencias de eliminación obtenidas en este estudio con las reportadas en otros trabajos, se realizó el cálculo de ambos parámetros de las ecuaciones 25 y 26, para cada corrida experimental, obteniendo los siguientes resultados:

Tabla 15. Valores promedios obtenidos para t_{30W} y Q_{UV} en las corridas experimentales del acople tecnológico. ($n=6$)

ACOPLE	Tiempo de iluminación normalizado, t_{30W} (min)	Energía Total acumulada (kJ.L ⁻¹)
HC+FB	66,5(±14,3)	15,8(±3,4)
HC+FM	54,3(±15,0)	12,9(±3,6)
HC+FA	58,4(±10,8)	13,9(±2,6)

Es importante resaltar que los valores fueron calculados entre dos eventos de muestreo: al inicio (t_0) y luego de 180 minutos de exposición, por lo que los términos $Q_{UV,n-1}$ y $t_{30W,n-1}$, en las ecuaciones 25 y 26 se hacen cero. Los valores de t_{30W} obtenidos en este estudio son comparables con los reportados por otros autores para la eliminación de DCF y CBZ, quienes reportan tiempos entre 50 y 600 minutos para obtener eficiencias de eliminación superiores al 90% para compuestos farmacéuticos de aguas residuales (Ver Tabla 22).

✓ Turbiedad

Los resultados de la variable turbiedad muestran una disminución importante luego del tratamiento en el HC, principalmente por un proceso de filtración del lecho granular, que es el mecanismo de eliminación de sólidos suspendidos predominante en estos sistemas (Stefanakis *et al.*, 2014). Otro fenómeno que puede explicar las altas remociones de turbiedad es la sedimentación de partículas, sobre todo en lechos granulares cuya porosidad es baja ($\epsilon = 0,30-0,40$) (Kadlec & Wallace, 2009), como el utilizado en el presente estudio.

Algunas mediciones puntuales después de los experimentos muestran un aumento en la turbiedad producto de la adición del $FeSO_4$ en las distintas concentraciones, siendo la relación Fe^{2+}/H_2O_2 de 0,8 donde el aumento fue más notorio (>30 UNT). Como se explicó anteriormente, a los valores de pH medidos en el intermedio, pueden formarse hidróxidos ferrosos que precipitan, aumentando la turbiedad del agua y disminuyendo la transmisión de la radiación solar (Ec. 26).

✓ Conductividad eléctrica (CE)

La conductividad eléctrica no presentó cambios significativos luego del tratamiento ($p>0,05$). De acuerdo con Kadlec & Wallace (2009), esta variable está asociada a la cantidad de sales iónicas disueltas en el agua residual, que pueden disminuir luego del tratamiento por efecto de dilución de lluvias y escorrentías o aumentar como producto de la concentración de sales debido a la evapotranspiración.

Los resultados obtenidos son comparables con los reportados por Casierra-Martínez *et al.* (2017) y Caselles-Osorio *et al.* (2017) en HC plantados con *C. ligularis* y *C. articulatus*, respectivamente. Los autores encontraron que no existen diferencias estadísticamente significativas entre los valores de CE antes y después del tratamiento. Posterior al tratamiento con Fotofenton, no se midieron valores de CE, pues no se considera una variable crítica durante el proceso.

5.2 DINÁMICA DE CRECIMIENTO Y OBTENCIÓN DE BIOMASA DE *C. ligularis*

Al final del experimento (7 meses), las plantas de *C. ligularis* alcanzaron una altura máxima de 74 ± 12 cm y una producción de biomasa total de $4,05 \text{ kg.m}^{-2}$, $0,99 \text{ kg.m}^{-2}$ correspondientes a biomasa radicular y $3,05 \text{ kg.m}^{-2}$ a biomasa aérea (Tabla 16). Cada plántula sembrada tuvo entre 5 y 6 brotes logrando una cobertura de aproximadamente el 85% del área total del humedal.

Tabla 16. Biomasa seca, aérea y radicular de *Cyperus ligularis* cosechada durante el estudio

Biomasa Radicular (kg.m^{-2})	Biomasa Aérea (kg.m^{-2})	Biomasa Total (kg.m^{-2})
0,99	3,05	4,05

Aparentemente, las concentraciones de fármacos utilizadas durante el experimento no afectaron el desarrollo vegetativo normal de *C. ligularis*, pues alcanzó una producción de biomasa mayor a la reportada por Casierra-Martínez *et al.* (2017) quienes obtuvieron una producción de $2,3 \text{ kg.m}^{-2}$ en un periodo de 4 meses, en experimentos similares. Los resultados de este estudio son consistentes con lo mostrado por Caselles-Osorio *et al.* (2017) quienes reportan que la producción de biomasa obtenida en HC con diferentes plantas del género *Cyperus*, puede variar entre $0,56$ y $5,0 \text{ kg.m}^{-2}$.

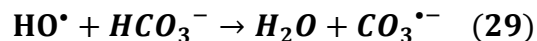
El rápido crecimiento de las especies y su alta producción de biomasa, es típico de este tipo de plantas que se desarrollan en zonas anegadas y que aprovechan las características del agua para invadir y convertirse en malezas (Rial, 2013).



Figura 18. Muestra de *C. ligularis* luego de ser cosechada.

5.3 ESPECIES INORGÁNICAS DE ESPECIAL INTERÉS

Existen algunas especies inorgánicas como los iones cloruros, sulfatos, fosfatos y carbonatos que están presentes en el agua residual que tienen un efecto negativo en las velocidades de reacción del proceso Fotofenton actuando como “secuestradores” (*scavengers*, en inglés) de los radicales hidroxilos formando especies menos reactivas o acomplejando los iones Fe^{2+} y Fe^{3+} (Klamerth, 2011). Los iones carbonatos como el CO_3^{2-} y HCO_3^- pueden competir con los contaminantes orgánicos por los radicales $\text{HO}^\bullet$ según las reacciones:



Está demostrado que estos iones pueden reducir significativamente las velocidades de reacciones Fotofenton solo si se encuentran en concentraciones superiores a 500 mg.L^{-1} (Zapata *et al.*, 2009), mucho más altas de las reportadas para aguas residuales tratadas o en aguas naturales.

En el estudio se midieron las concentraciones de sulfatos, fosfatos, cloruros y HCO_3^- del agua efluente del HC (intermedio), dado el especial interés de sus efectos en este afluente

del proceso Fotofenton. Como se observa en la Figura 19, las concentraciones de estos iones tuvieron poca variabilidad y no superaron 200 mg.L^{-1} , por lo que se puede inferir que, bajos estas condiciones, podrían no haber tenido efecto alguno en la eficiencia del proceso Fotofenton.

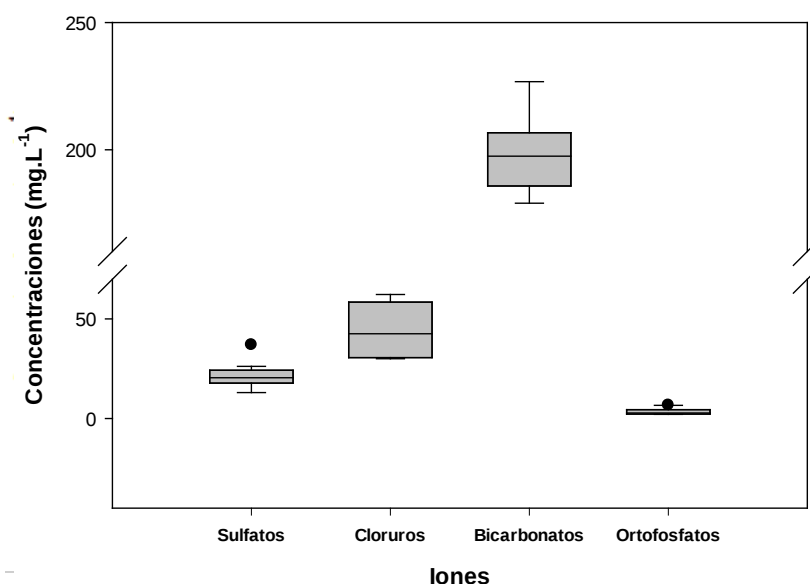


Figura 19. Concentraciones inorgánicas medidas en el punto intermedio (efluente del HC).

5.4 ELIMINACIÓN DE CARBONO ORGÁNICO DISUELTO (COD)

La medición del Carbono Orgánico Disuelto (COD) permite la evaluación de la mineralización de los contaminantes orgánicos presentes en el agua residual. Sin embargo, a las concentraciones de los compuestos farmacéuticos medidas en el agua residual (en el orden $\mu\text{g.L}^{-1}$), el impacto en los valores de COD es prácticamente despreciable, por tanto, las mediciones de COD fueron usadas para obtener información sobre el comportamiento de ésta variable a través de los tratamientos y no como una medida de la mineralización de los compuestos farmacéuticos.

Durante la investigación, la concentración promedio de COD en el afluente fue de $21,7 (\pm 5,0) \text{ mg.L}^{-1}$, luego del tratamiento en el HC el COD disminuyó hasta concentraciones de $6,0 (\pm 1,1) \text{ mg.L}^{-1}$ y posterior al tratamiento con Fotofenton solar llegó a $4,6 (\pm 0,9) \text{ mg.L}^{-1}$, $3,6 (\pm 0,6) \text{ mg.L}^{-1}$ y $4,2 (\pm 0,8) \text{ mg.L}^{-1}$, con los tratamientos HC+FB, HC+FM y HC+FA, respectivamente (Tabla 17).

Tabla 17. Dinámica de las concentraciones de COD en mg.L⁻¹, durante los tratamientos en cada réplica. Desviación Estándar en paréntesis. (n=6)

RÉPLICA	Afluente Humedal	Intermedio (Efluente humedal)	ACOPLES		
			HC+FB*	HC+FM*	HC+FA*
R1	26,46	7,069	5,238	4,167	4,869
R2	27,82	6,399	4,786	3,745	4,478
R3	17,7	6,449	4,567	3,953	4,67
R4	18,54	5,133	3,859	2,967	3,579
R5	23,68	4,201	3,19	2,568	2,97
R6	15,93	6,75	5,768	3,987	4,712
PROMEDIO	21,69(±4,97)	6,00(±1,10)	4,57(±0,93)	3,56(±0,64)	4,21(±0,76)

*HC+FB, HC+ FM y HC+FA se refieren a los tratamientos con relaciones Fe²⁺/H₂O₂ de 0,1, 0,3 y 0,8, respectivamente.

Como se muestra en la Figura 20, la mayor parte del COD es eliminado en el HC (71%) y luego del tratamiento con Fotofenton solar, se logra un ligero aumento en las eficiencias de eliminación, siendo el tratamiento HC+FM, con el que se obtuvo la más alta (83%), es decir, un 8% más de lo logrado solo con el HC.

Los resultados obtenidos son consistentes con lo reportado por Katsoyiannis & Samara, (2007), quienes aseguran que en términos generales, el COD es eliminado de las aguas residuales mediante procesos biológicos. Las eficiencias de eliminación alcanzadas por el HC podrían estar asociadas a diferentes mecanismos y rutas de degradación reportadas en la literatura y que ocurren en los HC FSSH.

García *et al.* (2010) y Pinney *et al.* (2000) aseguran que los principales mecanismos de eliminación del COD en humedales construidos son la degradación microbiana (aeróbica o anaeróbica), que resulta en el crecimiento de biomasa y la generación de CO₂ o CH₄ mediante la respiración celular, y la retención del carbono en la biomasa de las plantas. Sin embargo, estos autores afirman que dentro del tratamiento en el HC, puede haber un aumento en el COD producto de la descomposición bacteriana de los detritos de las plantas que convierten la materia orgánica particulada en sustancias húmicas, por lo que se espera que la presencia de macrófitas promueva la generación de COD.

Los resultados obtenidos en esta investigación para la eliminación de COD en el HC son consistentes con los reportados por Ríos-Montes *et al.* (2017) y Casas-Zapata *et al.* (2013), quienes obtuvieron eficiencias de eliminación promedio de 80,7% y 80,6% respectivamente, tratando agua residual doméstica sintética dopada con pesticidas mediante HC subsuperficiales de flujo horizontal plantados con *Phragmites australis*.

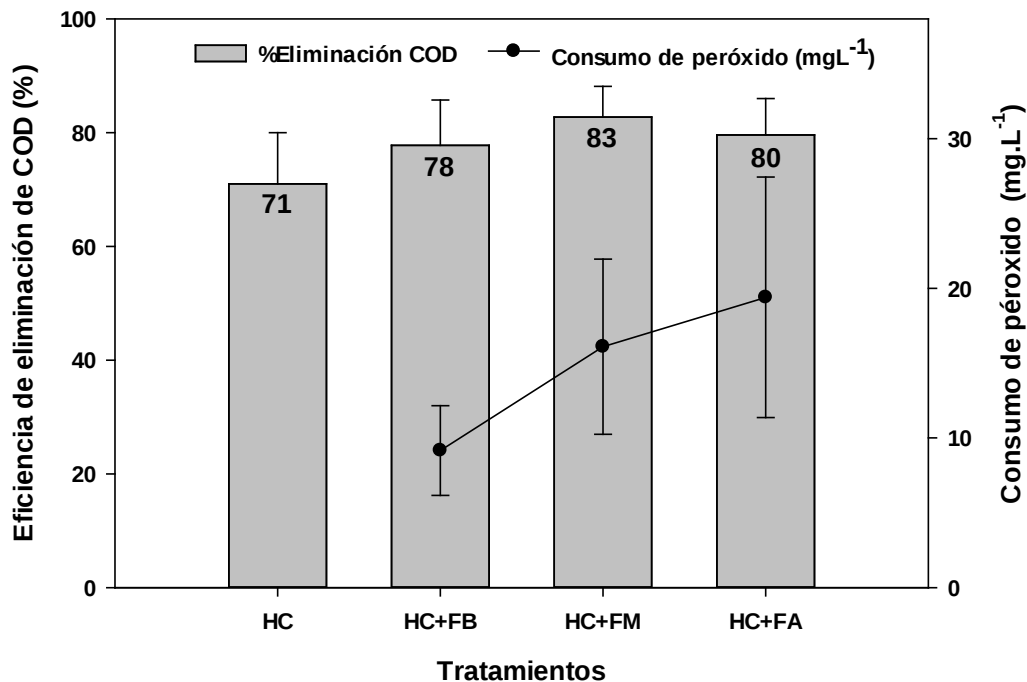


Figura 20. Eficiencias de eliminación de COD alcanzadas y consumo de peróxido en función de los tratamientos.

Mediante el proceso Fotofenton, se obtienen eficiencias de eliminación individuales para cada relación $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, de: 24, 40,5 y 29,7%, respectivamente. Los radicales $\text{HO}^\bullet$ generados en el proceso Fotofenton son capaces de degradar contaminantes orgánicos complejos que hacen parte del COD, a compuestos más simples o a productos intermedios más fácilmente biodegradables (Fahmi *et al.*, 2003).

Como se mostró en la Figura 20, la cantidad de peróxido consumido en el tratamiento es proporcional a la relación $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ en la reacción, esto es, cuanto más alta fue la concentración de hierro añadida, el consumo de peróxido fue mayor. Sin embargo, fue la relación de 0,3, con la que se alcanzó la eficiencia individual y global más alta. De acuerdo con la ecuación 9, un exceso de peróxido puede conducir a la producción de especies como el $\text{HO}_2^\bullet$, que son secuestradoras de radicales hidroxilos, haciendo que la eficiencia de eliminación del proceso disminuya, por lo que no necesariamente a mayor consumo de peróxido, la eficiencia de eliminación deba ser mayor, tal como lo indican los resultados obtenidos con el tratamiento HC+FA.

Gernjak (2006) asegura que en presencia de grandes cantidades de materia orgánica, el uso del peróxido es más eficiente debido a que a mayores concentraciones, la materia orgánica compite con el peróxido para reaccionar con los radicales hidroxilos generados. Gracias al tratamiento ocurrido en el HC, las concentraciones de materia orgánica son relativamente

bajas (6,00 ($\pm 1,10$) mg.L⁻¹), por lo que la eficiencia del proceso Fotofenton pudo ser afectada.

La relación Fe²⁺/H₂O₂/COD es una variable ampliamente reportada y analizada en tratamientos con Fotofenton debido a que permite evaluar el efecto de la concentración de H₂O₂ en eliminación de materia orgánica y en la mejora en la biodegradabilidad de las aguas residuales. En este estudio se obtuvieron relaciones másicas Fe²⁺/H₂O₂/COD de 0,002, 0,006 y 0,016 para cada Fe²⁺/H₂O₂ estudiada. La discusión y el análisis de los resultados obtenidos es el mismo al estudiar ambas relaciones, debido a que, durante el estudio la concentración de H₂O₂ añadida fue siempre la misma.

Elmolla & Chaudhuri (2011) reportaron eficiencias de eliminación de COD en aguas residuales farmacéuticas ligeramente superiores a las alcanzadas en este estudio: 48% y 51% usando una relación Fe²⁺/H₂O₂ de 0,16 y 0,08 respectivamente, con un tiempo de irradiación de 30 minutos y a un pH=3. Esos autores encontraron que la eficiencia de eliminación aumentaba con el incremento de la relación Fe²⁺/H₂O₂, y sustentan que a mayores dosis de Fe²⁺, la generación de radicales **HO•** es mayor, mejorando las eficiencias de eliminación de COD. Por su parte, Antoniadis *et al.* (2007) usando un sistema acoplado Fotofenton + Humedales Construidos para tratar aguas residuales municipales sintéticas, alcanzaron eficiencias de eliminación de COD del 94%, 77% alcanzando con el tratamiento fotocatalítico y el 17% restante por el HC.

Aunque con el tratamiento HC+FM se obtuvieron las eficiencias más altas, el análisis de varianza mostró que no existen diferencias significativas entre las alcanzadas por los tratamientos HC+FB, HC+M y HC+FA ($p > 0,05$). Sin embargo, sí existen diferencias significativas entre las eficiencias logradas solo con el HC y las registradas con los tratamientos del sistema acoplado ($p < 0,05$), mostrando la importancia de acoplar ambas tecnologías para la eliminación de COD.

5.5 ELIMINACIÓN DE NITRÓGENO TOTAL (NT)

En la Tabla 18 se encuentran las concentraciones de Nitrógeno Total (NT) medidas en las diferentes etapas del tratamiento para las 6 réplicas. La concentración promedio del afluente fue de 38,8 ($\pm 5,4$) mg.L⁻¹, una concentración típica para aguas residuales domésticas (Metcalf & Eddy, 2003). El agua del punto intermedio tuvo una concentración promedio de 18,9 ($\pm 6,4$) mg.L⁻¹. Después del tratamiento en el fotorreactor solar, las concentraciones de NT no disminuyeron apreciablemente, alcanzando concentraciones promedio de 15,3 ($\pm 4,76$) mg.L⁻¹ en el tratamiento HC+FA.

Vale la pena resaltar la concentración obtenida en la réplica R3 para el tratamiento HC+FB (19 mg.L⁻¹). Esta concentración es mayor a la concentración del punto intermedio, lo que indicaría eficiencias de eliminación negativas. Teniendo en cuenta el comportamiento de las demás réplicas, este aumento en la concentración podría atribuirse a errores experimentales y/o a elevaciones súbitas en las concentraciones de contaminantes que pueden verse reflejados cuando se toman muestras puntuales.

Como se observa en la Figura 21, el HC aportó una reducción del 52% del NT, mientras que con los acoples se logró hasta un 9% adicional, siendo HC+FA, con el que se alcanzaron las eficiencias más altas (61%).

Tabla 18. Dinámica de las concentraciones de Nitrógeno Total en mg.L⁻¹, durante el los tratamientos en cada réplica. Desviación Estándar en paréntesis. (n=6)

RÉPLICA	Afluente Humedal	Intermedio (Efluente humedal)	ACOPLES		
			HC+FB*	HC+FM*	HC+FA*
R1	42,0	28,0	25,0	22,0	23,0
R2	45,0	25,0	22,0	22,0	17,0
R3	38,0	17,0	19,0	16,0	17,0
R4	42,0	12,0	12,0	12,0	11,0
R5	36,0	15,0	10,0	15,0	14,0
R6	30,0	15,0	13,0	12,0	10,0
PROMEDIO	38,83(±5,38)	18,67(±6,35)	16,83(±6,05)	16,50(±4,55)	15,33(±4,76)

*HC+FB, HC+ FM y HC+FA se refieren a los tratamientos con relaciones Fe²⁺/H₂O₂ de 0,1, 0,3 y 0,8, respectivamente.

Vymazal (2007) reporta que los humedales construidos alcanzan eficiencias de eliminación de NT que varían entre 40 y 55%, similar a lo obtenido en este estudio. En los HCs ocurren diversos procesos físicos, químicos y microbiológicos que permiten la transformación del nitrógeno y la eliminación del mismo del agua residual, dentro estos mecanismos de eliminación se encuentran: la volatilización del amonio, la nitrificación, desnitrificación, al absorción microbiana y por la planta, la reducción de nitrito a amonio, la oxidación anaeróbica del amonio (ANAMMOX) y la adsorción por el sustrato (Lee *et al.*, 2009).

Si bien las concentraciones de OD registradas no son suficientes para llevar a cabo procesos de nitrificación (se necesitan aproximadamente 4.3 mg O₂ para oxidar 1 mg N-NH₄⁺), en los HCs pueden crearse microzonas aeróbicas cerca de las raíces donde puede ocurrir la oxidación biológica del amonio a nitritos y nitratos (Brix, 1993). Además, en zonas anóxicas dentro del humedal, alejadas de los ambientes aeróbicos de la rizósfera, pueden prevalecer otras rutas como ANAMMOX (Paredes *et al.*, 2007).

Otro mecanismo que pudo aportar para la eliminación de NT es la asimilación de amonio y nitrato por parte de la planta, pues sirve para el crecimiento de células y tejidos (Kadlec &

Wallace, 2009). Es probable que el elevado desarrollo vegetativo y crecimiento de la especie *C. ligularis*, reflejado en la alta producción de biomasa ($4,05 \text{ kg.m}^{-2}$), tengan influencia en este resultado. La adsorción sobre el sustrato es otra ruta de eliminación de NT bastante factible, teniendo en cuenta las propiedades del medio granular y el corto tiempo de funcionamiento del HC (6 meses), sin embargo esta ruta no es de tan alto peso en el balance de Nitrógeno en HC FSSH.

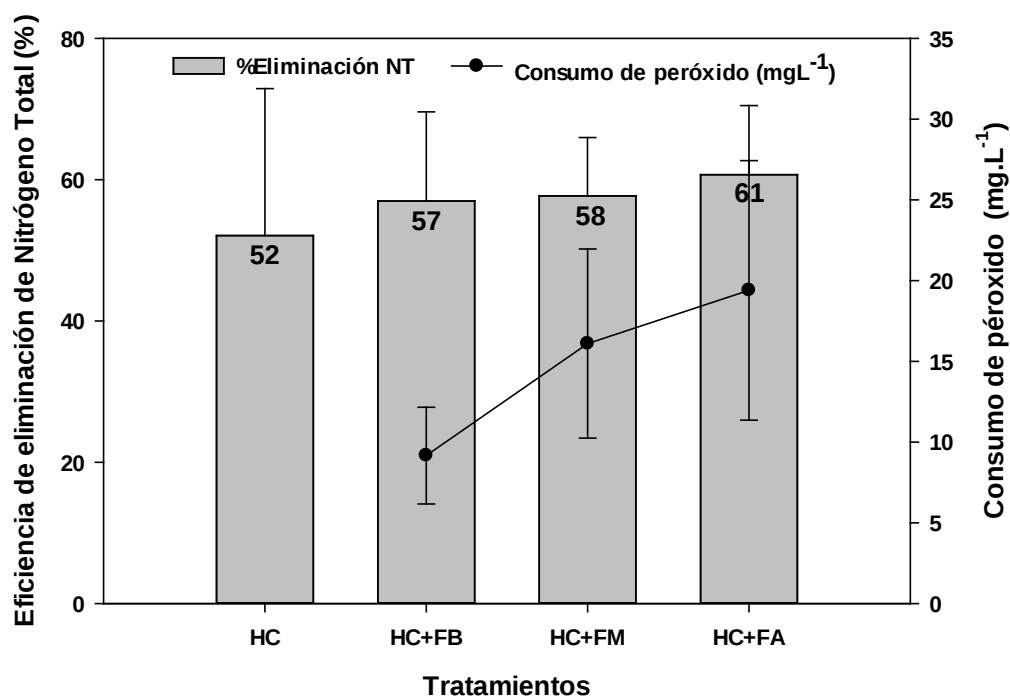
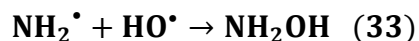


Figura 21. Eficiencias de eliminación de NT alcanzadas y consumo de peróxido en función de los tratamientos.

Los resultados obtenidos en el HC son superiores a los reportados por Casierra-Martínez *et al.* (2017) quienes alcanzaron eficiencias del 38% en la eliminación de amonio con la especie *C. ligularis* en HC FSSH. En contraposición, Zhu *et al.* (2014) reportan eficiencias de eliminación de NT más altas que las obtenidas en este estudio, superiores al 60% en HC FSSH a escala mesocosmos con más de tres meses de operación y plantados con *P. australis* y *C. angustifolia*, tratando agua residual doméstica sintética con diferentes relaciones C/N.

El proceso Fotofenton (al igual que la mayoría de los Procesos Avanzados de Oxidación) fundamenta la eliminación de nitrógeno en reacciones que envuelven el radical $\text{OH}^\bullet$. El amoniaco (NH_3) puede ser oxidado bajo radiación UV siempre que el pH sea alcalino ($\text{pH} > 9$), lo que sugiere que la fotooxidación el NH_3 es la más factible que la del ion NH_4^+ (Huang *et al.*, 2008).

La oxidación del NH_3 por radicales $\text{OH}^\bullet$ tiene una serie de pasos complejos que pueden ser simplificados en las siguientes ecuaciones:



Cuando es atacado por el radical hidroxilo, el amonio es oxidado a $\text{NH}_2^\bullet$, este radical es rápidamente oxidado a $\text{NHOH}^\bullet$ y más adelante a NH_2O_2^- . El NH_2O_2^- es inestable y se transforma en NO_2^- para finalmente oxidarse a NO_3^- .

Las eficiencias de eliminación de NT logradas individualmente en el proceso Fotofenton fueron relativamente bajas: 9,6, 9,9 y 16,4% para HC+FB, HC+FM y HC+FA, respectivamente. Es probable que los valores de pH medidos en el intermedio (ceranos a 7,3), no beneficiaran la oxidación química del amonio vía Ec. 31-33. Sin embargo, como se notó en la Figura 21, las eficiencias aumentaron con el incremento del consumo de peróxido, mostrando que a mayor producción de radicales hidroxilos, la oxidación de las formas de nitrógeno aumenta.

Los resultados de la Prueba LSD de Fisher con corrección de Bonferroni muestran que existen diferencias estadísticamente significativas entre las eficiencias de eliminación de NT alcanzadas por el tratamiento HC+FA ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2 = 0,8$), frente a las mostradas por los otros dos tratamiento y por el HC solamente ($p < 0,05$), lo que sugiere que con este acople se obtienen las mejores eficiencias de eliminación para ésta variable. Los resultados sugieren que el aporte del proceso Fotofenton para la eliminación de NT en el acople tecnológico es poco, indicando que la mayor reducción en esta variable recae sobre el HC.

5.6 ELIMINACIÓN DE CARBAMAZEPINA (CBZ) Y DICLOFENACO (DCF)

En las Tablas 19 y 20, se muestran las concentraciones de DCF y CBZ ($\mu\text{g.L}^{-1}$) medidas durante el tratamiento, respectivamente. Las concentraciones de ambos compuestos en el afluente varían en un rango de 6,9 a 46,89 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Estos valores son consistentes con los reportados por Tran *et al.* (2018) en aguas residuales domésticas a nivel mundial y por Bedoya-Ríos *et al.* (2018) en el contexto colombiano.

Tabla 19. Dinámica de las concentraciones de DCF en $\mu\text{g.L}^{-1}$, durante los tratamientos en cada réplica. Desviación Estándar en paréntesis. ($n=6$)

RÉPLICA	Afluente Humedal	Intermedio (Efluente humedal)	ACOPLES		
			HC+FB	HC+FM	HC+FA
R1	26,67	14,11	1,33	1,22	1,22
R2	21,00	15,33	1,22	1,22	2,00
R3	6,89	3,67	1,22	1,22	1,67
R4	13,78	2,22	1,22	1,22	1,22
R5	16,67	4,00	1,22	1,22	1,22
R6	23,22	9,22	$\leq \text{LC}^*$	1,33	1,22
PROMEDIO	18,04($\pm 7,13$)	8,09($\pm 5,67$)	1,11($\pm 0,34$)	1,24($\pm 0,05$)	1,43($\pm 0,33$)

* $\leq \text{LC}$ (menor al límite de cuantificación).

El dopaje de los fármacos se hacía para asegurar una concentración mínima de 15 $\mu\text{g.L}^{-1}$, pero como se observa en las Tablas 19 y 20, en muchos casos las concentraciones superaban este valor, hecho que pudo deberse a que el agua residual utilizada contuviera cantidades desconocidas de DCF y CBZ que se sumaron a lo dopado y aumentaban las concentraciones de ambos fármacos.

Tabla 20. Dinámica de las concentraciones de CBZ en $\mu\text{g.L}^{-1}$, durante los tratamientos en cada réplica. Desviación Estándar en paréntesis. ($n=6$)

RÉPLICA	Afluente Humedal	Intermedio (Efluente humedal)	ACOPLES		
			HC+FB	HC+FM	HC+FA
R1	46,89	36,11	5,00	$\leq \text{LC}^*$	$\leq \text{LC}^*$
R2	37,11	24,22	5,00	5,00	5,00
R3	23,11	20,67	5,00	5,11	5,11
R4	27,44	13,67	5,00	5,11	5,22
R5	27,11	10,44	4,89	4,89	5,11
R6	35,11	14,00	$\leq \text{LC}^*$	5,00	5,11
PROMEDIO	32,80($\pm 8,69$)	19,85($\pm 9,44$)	4,21($\pm 1,87$)	4,25($\pm 1,89$)	4,32($\pm 1,92$)

* $\leq \text{LC}$ (menor al límite de cuantificación).

Nota: Para los casos en los que la concentración obtenida fue menor o igual al límite de detección, los promedios fueron calculados a partir de dicho valor.

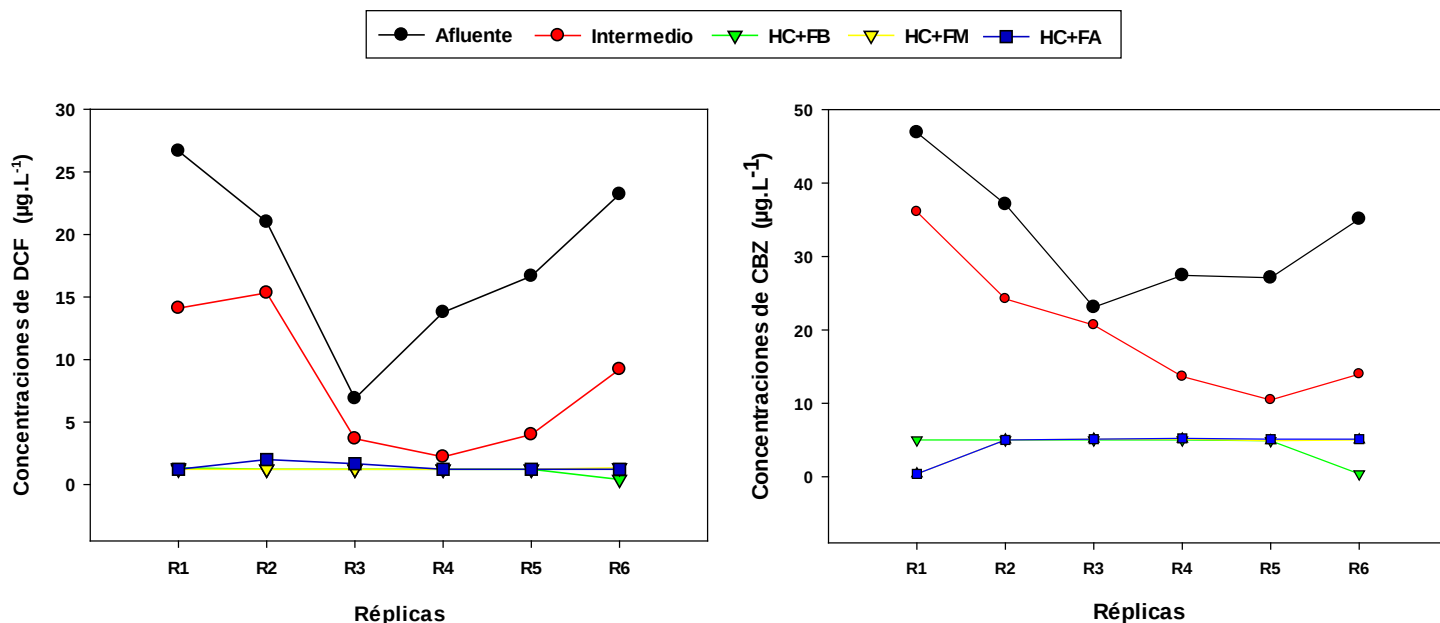


Figura 22.Concentraciones medidas de DCF y CBZ ($\mu\text{g.L}^{-1}$) durante el tratamiento.

El HC muestra un buen desempeño, donde las concentraciones de DCF y CBZ disminuyen alcanzando eficiencias de eliminación del 56 y 40%, respectivamente. Con el proceso Fotofenton, se obtuvieron eficiencias individuales que varían entre 78 y 79% para las relaciones $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ usadas en el estudio. Por su parte, con el sistema acoplado, se logran disminuir las concentraciones de cada compuesto incluso a valores inferiores al límite de cuantificación (Ver Tabla 13), obteniendo eficiencias de eliminación superiores al 85% para ambos compuestos.

Las eficiencias de eliminación alcanzadas en el HC son comparables con las reportadas por diversos estudios (Tabla 21). Las moderadas eficiencias de eliminación de estos dos compuestos en HC se deben principalmente a sus características recalcitrantes (Chen *et al.*, 2016; Verlicchi & Zambello, 2014; Zhang *et al.*, 2011).

Tabla 21. Porcentajes de eliminación (%) de DCF y CBZ obtenidas en diversos estudios con humedales construidos.

DCF	CBZ	Autores	Condiciones de estudio
14±23	25±33	Carranza-Diaz <i>et al.</i> (2014)	- Tipo de agua residual: Doméstica municipal. - Tiempo de estudio: 1 año. - Especie vegetal evaluada: <i>P. australis</i>.
5-67	1-37	Matamoros <i>et al.</i> (2016)	- Tipo de agua residual: Doméstica municipal. - Tiempo de estudio: 10 años

			(evaluación de estaciones). - Especie vegetal evaluada: <i>P. australis</i> .
20±19	0±16	Rühmland <i>et al.</i> (2015)	- Tipo de agua residual: Doméstica municipal. - Tiempo de estudio: 1 año (evaluación de dos estaciones). - Especie vegetal evaluada: <i>P. australis</i> .
47,5-55-4	26,7-28,4	Zhang <i>et al.</i> (2011)	- Tipo de agua residual: Doméstica sintética. - Tiempo de estudio: 2 meses. - Especie vegetal evaluada: <i>T. angustifolia</i>
93	-	Ávila <i>et al.</i> (2010)	- Tipo de agua residual: Doméstica municipal. - Tiempo de estudio: 2 semanas. - Especie vegetal evaluada: <i>P. australis</i> .
0	-	Ávila <i>et al.</i> (2014)	- Tipo de agua residual: Doméstica urbana. - Tiempo de estudio: 42 días. - Especie vegetal evaluada: <i>P. australis</i> .
17-73	-	Chen <i>et al.</i> (2016)	- Tipo de agua residual: Doméstica rural. - Tiempo de estudio: 10 meses. - Especie vegetal evaluada: <i>P. australis</i> y <i>P. arundinacea</i> .
17-52	24-48	Hijosa-Valsero <i>et al.</i> (2010)	- Tipo de agua residual: Doméstica urbana. - Tiempo de estudio: 9 meses. - Especie vegetal evaluada: <i>P. australis</i> y <i>T. angustifolia</i>
66-71	38±58	Hijosa-Valsero <i>et al.</i> (2011)	- Tipo de agua residual: Doméstica urbana. - Tiempo de estudio: 6 meses. - Especie vegetal evaluada: <i>P. australis</i> .
-	89,23	Özengin & Elmaci (2016)	- Tipo de agua residual: Doméstica sintética. - Tiempo de estudio: 1 mes. - Especie vegetal evaluada: <i>P. australis</i> .
56±21	40±21	Este estudio	- Tipo de agua residual: Doméstica dopada con

fármacos
- Tiempo de estudio: 7 meses.
- Especie vegetal evaluada: <i>P. australis</i>

Teniendo en cuenta las concentraciones de oxígeno disuelto medidas y los valores de E_H que sugieren condiciones mayoritariamente reductivas en el HC (Tabla 14), es bastante probable que durante el estudio, la degradación microbiana haya sido el principal mecanismo de eliminación de los compuestos de interés. Es probable que debido al elevado desarrollo vegetativo de *C. ligularis*, la asimilación por la planta haya sido una ruta factible para la eliminación de estos compuestos.

Además, el tiempo de funcionamiento del HC y las propiedades del medio granular pudieron haber influenciado en la eliminación de estos compuestos vía adsorción, pero como la literatura lo indica, el aporte de esta ruta podría no ser significativo para la eliminación de CBZ y DCF.

En el rango de pH de trabajo (7,38-7,55), el DCF ($pK_a=4,15$) se encontraba en su forma ionizada con carga negativa. De acuerdo a lo planteado por Park *et al.* (2018) la materia orgánica que se puede encontrar en el medio granular poseen también carga negativa por estar compuesta en su mayoría por grupos funcionales carboxílicos y fenólicos. Este hecho sustenta lo planteado por Verlicchi *et al.* (2012) quienes aseguran que para el DCF, la sorción aporta menos de un 5% en su eliminación.

Como se nota en la Figura 23, las eficiencias de eliminación de DCF y CBZ aumentaron luego del tratamiento en el Fotorreactor solar, alcanzando eficiencias de eliminación de hasta 92% para DCF y de 86% para CBZ (36 y 46% más que el HC, respectivamente). Probablemente la estructura química de los compuestos haya influenciado en las mayores eficiencias obtenidas en el sistema acoplado para DCF frente a CBZ (2 vs 3 anillos aromáticos, respectivamente). Al parecer, ni la concentración de Fe^{2+} usada ni el consumo de peróxido, tiene alguna relación directa con las eficiencias de eliminación alcanzadas, sin embargo autores como Ali *et al.* (2018) aseguran que la eficiencia de eliminación de CBZ es mayor con el aumento de la dosis de H_2O_2 añadida y con la concentración inicial de Fe^{2+} .

A pesar de que estequiométricamente solo se necesitan $0,47 \text{ mg.L}^{-1}$ de H_2O_2 para la completa mineralización de $50\mu\text{g.L}^{-1}$ de DCF y CBZ, esta no se evidenció. Diversos factores como el pH de reacción y la concentración de materia orgánica pudieron haber afectado dicha mineralización.

Aunque con el tratamiento HC+FB, se obtienen las eficiencias más altas, el análisis de comparación múltiple LSD de Fisher con corrección de Bonferroni mostró que no existen diferencias estadísticamente significativas entre las eficiencias de eliminación logradas con cada una de las 3 relaciones Fe^{2+}/H_2O_2 utilizadas en los acoples HC+FB, HC+F y HC+FA,

para CBZ y DCF. Sin embargo, el análisis mostró que sí existen diferencias significativas entre las eliminaciones logradas solo con el HC y las alcanzadas con los acoples, mostrando la importancia de acoplar las tecnologías para la remoción de CBZ y DCF del agua residual.

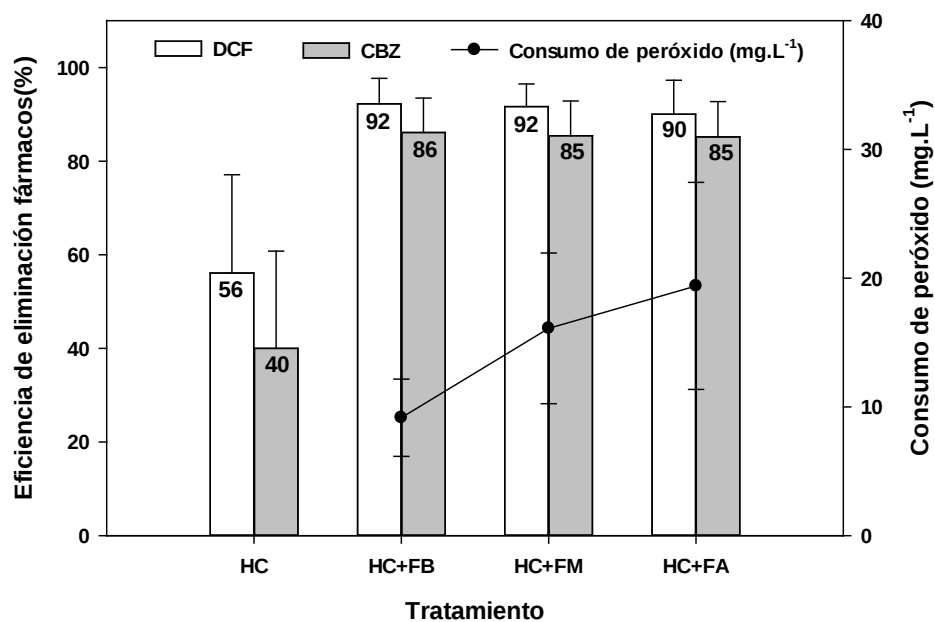


Figura 23. Eficiencias de eliminación (%) de CBZ y DCF en función del tratamiento

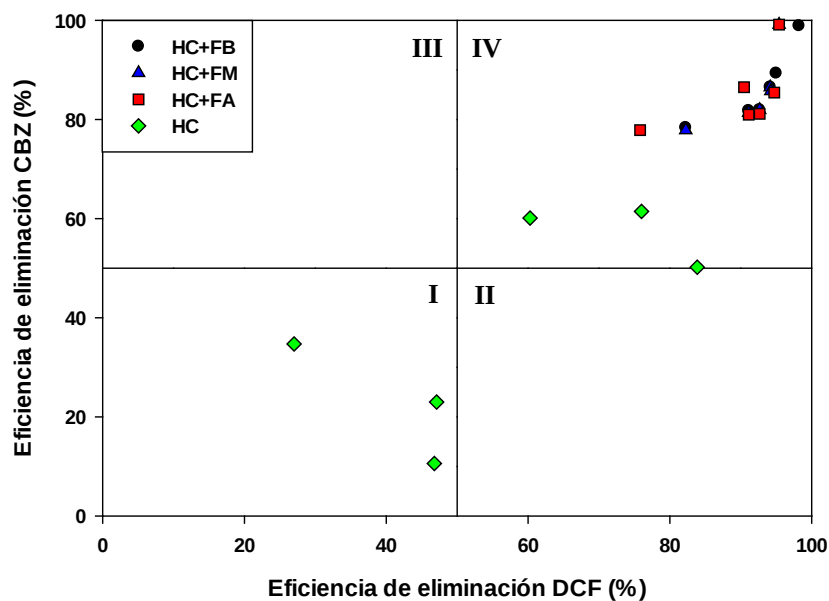


Figura 24. Gráfico de cuadrantes. Eficiencias de eliminación (%) de CBZ vs DCF.

En la Figura 24, se muestra una gráfica de cuadrantes en el que se identifican 4 zonas. La zona I, es la zona del peor escenario, es donde las eficiencias de eliminación de CBZ y DCF son menores al 50%. En este escenario se ubicaron tres puntos correspondientes al tratamiento solo con el HC, mostrando que solo con esta etapa del tratamiento, no se obtienen eliminaciones considerables.

Ni en la zona II ni en la III se identificaron puntos. Estas zonas son escenarios en las que se obtenían eficiencias de eliminación mayor al 50% de un compuesto, pero menores al 50% del otro compuesto. Por último, la zona IV es la zona del mejor escenario, en donde se ambos compuestos se eliminaban más del 50%. Como se observa, todos los puntos referentes a los tratamientos del sistema acoplado y 3 de los obtenidos solo con el HC se ubican en esta zona, mostrando el efecto positivo al acoplar las tecnologías.

A pesar de que los experimentos con Fotofenton solar no se realizaron bajo las condiciones óptimas de pH (alrededor de 2,8), las eficiencias de eliminación obtenidas son superiores al 85%, comparables con los estudios de Klammerth *et al.* (2009) quienes demostraron que a bajas concentraciones (en el orden de $\mu\text{g.L}^{-1}$), los compuestos farmacéuticos pueden ser eficientemente eliminados sin ajustar el pH del agua a valores demasiado ácidos. Estos autores alcanzan eficiencias de eliminación de DCF mayores al 90% en solo 10 minutos de tiempo de irradiación (t_{30w}) y sugieren que debido a la estructura química del DCF (anillos aromáticos con grupos Cl) puede ser fácilmente degradado por los radicales $\text{HO}^\bullet$.

Como se puede verificar en la Tabla 22, las eficiencias de eliminación para CBZ y DCF obtenidas en este estudio son comparables con las reportadas por diferentes investigaciones incluso con tiempos de irradiación t_{30w} menores y valores de pH cercanos a la neutralidad.

Tabla 22. Porcentajes de eliminación (%) de DCF y CBZ obtenidos en diversos estudios con Fotofenton solar.

DCF	CBZ	t_{30w} (min)	$\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$	pH	Autores	Otras condiciones de estudio
>90	>90	160	0,1			- Tipo de agua residual: Efluente de PTAR municipal.
>90	>90	52	0,4	3,0	Klammerth <i>et al.</i> (2010)	- Concentraciones iniciales de dopaje: 5-100 $\mu\text{g.L}^{-1}$. - Tipo de fotorreactor usado: CPC.
>90	>90	133 para DCF 336 para CBZ	0,1	6-7	Klammerth <i>et al.</i> (2010b)	- Tipo de agua residual: Efluente

>90	>90	111 para DCF 300 para CBZ	1			de PTAR municipal y simulada. - Concentraciones iniciales de dopaje: 100 $\mu\text{g.L}^{-1}$. - Tipo de fotorreactor usado: CPC.
100	-	50	0,0055	7,0	Pérez-Estrada <i>et al.</i> (2005)	- Soluciones acuosas de DCF a una concentración de 50 mg.L^{-1} - Tipo de fotorreactor usado: CPC.
100	-	120	0,3	3,0	Alalm <i>et al.</i> (2015)	- Solución acuosa de fármacos con una concentración inicial de CBZ de 100 mg.L^{-1} . - Tipo de fotorreactor usado: CPC.
92	86	66,5($\pm 14,3$)	0,1			- Tipo de agua residual: Efluente de Humedal construido
92	85	54,3($\pm 15,0$)	0,3	7,27-7,32	Este estudio	- Concentraciones iniciales de dopaje: 15 $\mu\text{g.L}^{-1}$
90	85	58,4($\pm 10,8$)	0,8			- Tipo de fotorreactor usado: CPC.

5.7 EFECTOS DE LAS COVARIABLES EN LA ELIMINACIÓN DE CBZ Y DCF

Mediante el modelo lineal mixto presentado en la ecuación (23), se puede evaluar el efecto de covariables como la concentración de NT y COD del afluente del sistema acoplado, la radiación solar, el consumo de peróxido y el pH. En la Tabla 23, se muestran los valores P resultado del Análisis de Varianza evaluando el efecto de cada covariable. Valores $p < 0,05$, representan que la covariable tienen algún efecto en la eficiencia de eliminación de CBZ o DCF.

Tabla 23. Efecto de las covariables en la eficiencia de eliminación de CBZ y DCF.

COVARIABLE	CBZ	DCF
COD (mg.L ⁻¹)	0,5932	0,1864
NT (mg.L ⁻¹)	0,6183	0,3424
Radiación Solar (W.m ⁻²)	0,8800	0,2026
Consumo de peróxido (mg.L ⁻¹)	0,1470	0,6401
pH (Unidades de pH)	0,9220	0,6421

Si bien ninguna mostró tener un efecto sobre la variable respuesta ($>0,05$), covariables como el COD, el NT y la radiación solar para DCF, y el consumo de peróxido para CBZ demostraron tener más influencia sobre los resultados obtenidos (valores p más bajos). Esto es consistente con lo reportado en la literatura sobre las reacciones de degradación/transformación de compuestos farmacéuticos en medio acuoso mediante Procesos Avanzados de Oxidación, pues está demostrado que la cantidad de materia orgánica presente, la potencia de la radiación solar y la cantidad de radicales generados $\text{HO}^\bullet$ (seguido mediante el consumo de H_2O_2) influyen de manera directa en la eficiencia de dichas reacciones (Gernjak, 2006; García Álvarez *et al.*, 2012; Mirzaei *et al.*, 2017)

5.8 COCIENTE DE AMENAZA (HQ)

El índice de riesgo acuático para CBZ y DCF se calculó para todos los puntos del acople tecnológico: afluente, intermedio y efluentes de los acoples, mediante la ecuación 21. Matamoros *et al.* (2016) reportó valores de PNEC de 22 y 76,3 $\mu\text{g.L}^{-1}$ para DCF y CBZ, respectivamente. De acuerdo con Chen *et al.* (2016), los valores de HQ deben discriminarse de la siguiente manera: $\text{HQ} \geq 1$, representan alto riesgo a organismos acuáticos, $0,1 < \text{HQ} < 1$, riesgo moderado y $\text{HQ} \leq 0,1$, mínimo riesgo.

En la Figura 25, se muestran los valores obtenidos. Como se evidencia, algunos afluentes presentaron $\text{HQ} > 1$ para DCF y la mayoría estuvieron entre 0,1 y 1, luego del tratamiento en el HC, los valores de HQ disminuyeron y después del tratamiento en el Fotorreactor, todos los HQ fueron menores a 0,1, mostrando la importancia del acople en la reducción de las concentraciones del compuesto y por consiguiente disminuyendo la amenaza ecológica.

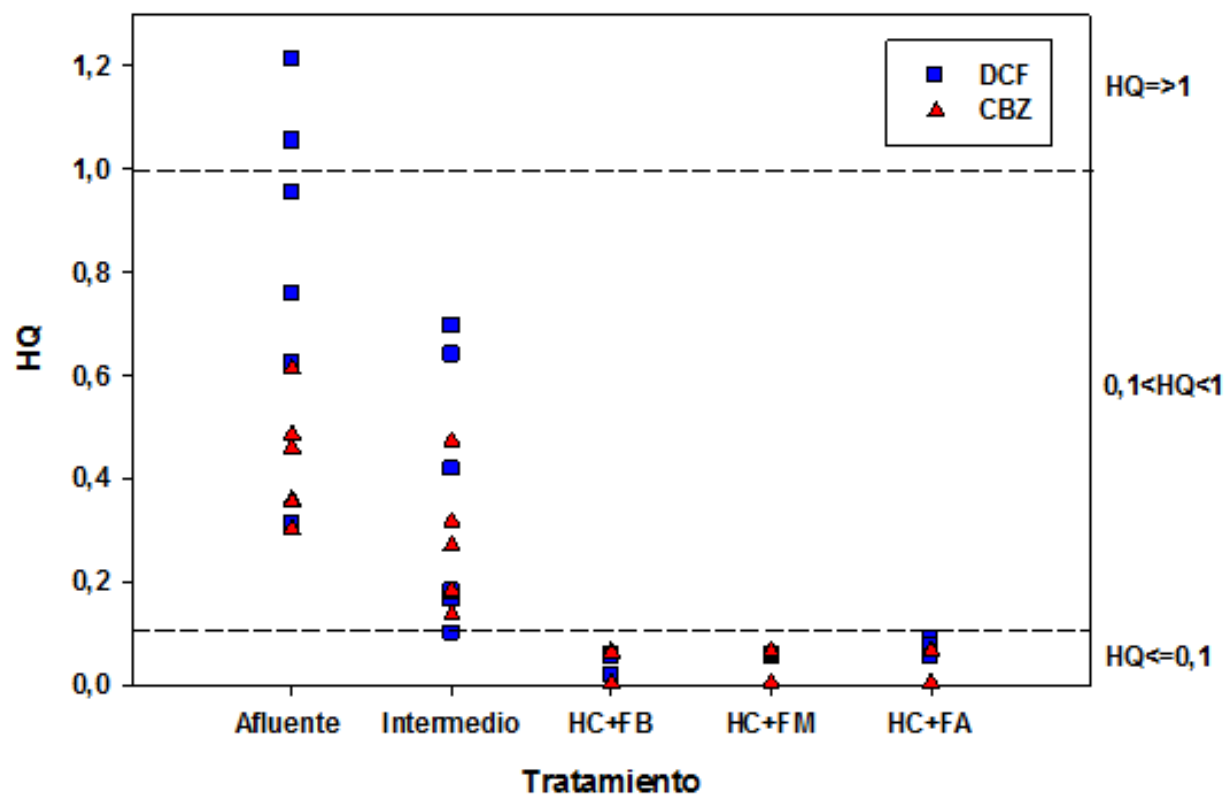


Figura 25. Valores de HQ calculados para cada punto del sistema acoplado.

6. CONCLUSIONES

El acople tecnológico HC FSSH + Fotofenton Solar presentó muy buen desempeño para la reducción de DCF y CBZ del agua residual doméstica, alcanzando eficiencias de eliminación promedio de hasta 90 y 86%, respectivamente. Además, mostró buena capacidad y versatilidad para la eliminación de contaminantes convencionales como el COD y en NT, con eliminaciones superiores al 78 y 57%, respectivamente. Los resultados mostraron que el desempeño del acople no se ve afectado por la variación de la relación $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ en los tratamientos, sin embargo se alcanzan las eficiencias más altas en el tratamiento HC+FM para COD y HC+FA para NT, respectivamente.

Estadísticamente, el acople estudiado bajo los tres tratamientos, presentó mejores resultados que los obtenidos solamente con el HC, alcanzando hasta un 50% más de eficiencia en la reducción de CBZ y DCF. En consecuencia, la implementación de este tipo de acople tecnológico tiene asociado potenciales beneficios como la obtención de eficiencias más altas en la disminución de las concentraciones de microcontaminantes farmacéuticos del agua residual doméstica.

Teniendo en cuenta criterios como la altura, desarrollo de raíces y color de la planta, el crecimiento y desarrollo vegetativo de *Cyperus ligularis* no se vio afectado por las concentraciones de fármacos utilizadas durante el experimento.

Los resultados obtenidos mediante el acople tecnológico Humedal Construido+ Fotofenton, muestran que las condiciones de temperatura (entre 25 y 30°C) y radiación solar (entre 20 y 30 $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$) típicas de condiciones tropicales, benefician los procesos de eliminación de compuestos farmacéuticos potenciando la degradación microbiana y la fotodegradación.

El cociente de amenaza (HQ) para DCF y CBZ fue de alto riesgo ($>1,0$) en el afluente del HC y se redujo ostensiblemente luego de los tratamientos aplicados, obteniendo valores de HQ que representan un riesgo mínimo ($\text{HQ}\leq 0,1$). En este sentido, el acople HC FSSH + Fotofenton Solar se perfila como una alternativa con un elevado potencial de implementación para atacar la problemática de la contaminación de ecosistemas acuáticos por microcontaminantes farmacéuticos.

7. RECOMENDACIONES

El desarrollo del presente trabajo permitió establecer las bondades del acople tecnológico para la eliminación de compuestos farmacéuticos de aguas residuales. De este estudio se derivan algunos posibles campos de trabajo, por lo cual se proponen las siguientes recomendaciones:

1. Identificar y medir las concentraciones de compuestos de degradación y/o transformación de los fármacos durante el tratamiento. Si bien, esto requiere equipos más especializados como un GC-MS/MS, la identificación y cuantificación de estos compuestos es fundamental para entender las rutas de degradación del contaminante durante el tratamiento. Esto significaría un avance en la condición de “caja negra” hacia la identificación de mecanismos de transformación de tales compuestos y explorar los fenómenos que ocurren durante el tratamiento, para poder optimizar variables críticas que afecten las eliminaciones de los mismos (pH, concentraciones de materia orgánica, etc).
2. Evaluar y establecer mecanismos de degradación y/o transformación de los microcontaminantes farmacéuticos que estén asociados a la participación de la especie vegetal sembrada en el humedal, midiendo concentraciones de los compuestos y sus productos de degradación en los tejidos de las plantas. Esto ayuda a establecer si realmente las plantas tienen un efecto positivo en la eliminación de los compuestos y cuáles son los mecanismos de Fitodepuración usados por las mismas.
3. Para Procesos Avanzados de Oxidación como el Fotofenton, evaluar otro tipo de variables como el efecto de la concentración inicial de H_2O_2 , el efecto del pH (pH cercanos a la neutralidad), efecto de la dosis y fuente de hierro, en la eficiencia de reducción de los microcontaminantes farmacéuticos.

8. BIBLIOGRAFÍA

- Akratos, C. S., & Tsihrintzis, V. A. (2007). Effect of temperature , HRT , vegetation and porous media on removal efficiency of pilot-scale horizontal subsurface flow constructed wetlands. *Ecological Engineering*, 29, 173–191. <http://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2006.06.013>
- Alalm, M. G., Tawfik, A., & Ookawara, S. (2015). Degradation of four pharmaceuticals by solar photo-Fenton process : Kinetics and costs estimation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(1), 46–51. <http://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.03.013>
- Ali, F., Ali, J., Shah, N. S., Sayed, M., & Khan, H. M. (2018). Carbamazepine degradation by UV and UV-assisted AOPs : Kinetics , mechanism and toxicity investigations. *Process Safety and Environmental Protection*, 117, 307–314. <http://doi.org/10.1016/j.psep.2018.05.004>
- Antoniadis, A., Takavakoglou, V., Zalidis, G., & Poullos, I. (2007). Development and evaluation of an alternative method for municipal wastewater treatment using homogeneous photocatalysis and constructed wetlands. *Catalysis Today*, 124(3–4), 260–265. <http://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.03.044>
- APHA-AWWA-WPCF. (2012). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (22nd ed.).
- Araña, J., Garriga i Cabo, C., Fernández Rodríguez, C., Herrera Melián, J. A., Ortega Méndez, J. A., Doña Rodríguez, J. M., & Pérez Peña, J. (2008). Combining TiO₂-photocatalysis and wetland reactors for the efficient treatment of pesticides. *Chemosphere*, 71, 788–794. <http://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.10.008>
- Arnau, J., & Balluerka, N. (2004). Análisis de datos longitudinales y de curvas de crecimiento. Enfoque clásico y propuestas actuales. *Psicothema*, 16(1), 156–162.
- Arrubla-Vélez, J. P. (2016). REMOCIÓN DE PRODUCTOS FARMACÉUTICOS Y DE CUIDADO PERSONAL (PFCPS), MEDIANTE HUMEDALES CONSTRUIDOS A GRAN ESCALA, 183. Retrieved from <http://repositorio.utp.edu.co/dspace/bitstream/handle/11059/7602/628161A779.pdf?sequence=1>
- 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. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.10.065>
- Ávila, C., Pedescoll, A., Matamoros, V., Bayona, J. M., & García, J. (2010). Capacity of a horizontal subsurface flow constructed wetland system for the removal of emerging pollutants: An injection experiment. *Chemosphere*, 81(9), 1137–1142. <http://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.08.006>
- Badawy, M. I., Wahaab, R. A., & El-Kalliny, A. S. (2009a). Fenton-biological treatment processes for the removal of some pharmaceuticals from industrial wastewater. *Journal of Hazardous Materials*. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.01.023>
- Badawy, M. I., Wahaab, R. A., & El-Kalliny, A. S. (2009b). Fenton-biological treatment processes for the removal of some pharmaceuticals from industrial wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 167(1–3), 567–574. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.01.023>
- Bahlmann, A., Brack, W., Schneider, R. J., & Krauss, M. (2014a). Carbamazepine and its metabolites in wastewater: Analytical pitfalls and occurrence in Germany and Portugal. *Water Research*, 57, 104–114. <http://doi.org/10.1016/j.watres.2014.03.022>
- Bahlmann, A., Brack, W., Schneider, R. J., & Krauss, M. (2014b). Carbamazepine and its metabolites in wastewater: Analytical pitfalls and occurrence in Germany and Portugal. *Water Research*. <http://doi.org/10.1016/j.watres.2014.03.022>

- Barbosa, M. O., Moreira, N. F. F., Ribeiro, A. R., Pereira, M. F. R., & Silva, A. M. T. (2016). Occurrence and removal of organic micropollutants: An overview of the watch list of EU Decision 2015/495. *Water Research*, 94, 257–279. <http://doi.org/10.1016/j.watres.2016.02.047>
- Bedoya-Ríos, D. F., Lara-Borrero, J. A., Duque-Pardo, V., Madera-Parra, C. A., Jimenez, E. M., & Toro, A. F. (2018). Study of the occurrence and ecosystem danger of selected endocrine disruptors in the urban water cycle of the city of Bogotá, Colombia. *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 53(4), 317–325. <http://doi.org/10.1080/10934529.2017.1401372>
- Bernabeu, A., Palacios, S., Vicente, R., Vercher, R. F., Malato, S., Arques, A., & Amat, A. M. (2012). Solar photo-Fenton at mild conditions to treat a mixture of six emerging pollutants. *Chemical Engineering Journal*, 198–199, 65–72. <http://doi.org/10.1016/j.cej.2012.05.056>
- Bernabeu, A., Vercher, R. F., Santos-Juanes, L., Simón, P. J., Lardín, C., Martínez, M. A., ... Amat, A. M. (2011). Solar photocatalysis as a tertiary treatment to remove emerging pollutants from wastewater treatment plant effluents. *Catalysis Today*, 161(1), 235–240. <http://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.09.025>
- Blanco, J., Malato, S., Peral, J., Sánchez, B., & Cardona, A. I. (2004). Diseño de reactores para fotocatalisis: evaluación comparativa de las distintas opciones. *Colección Documentos CIEMAT*, 305–328. Retrieved from <https://www.psa.es/webeng/solwater/files/CYTED01/17cap11.pdf>
- 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*, 238(1–3), 229–246. <http://doi.org/10.1016/j.desal.2008.03.020>
- Boshir Ahmed, M., Zhou, J. L., Hao Ngo, H., Guo, W., Thomaidis, N. S., & Xu, J. (2016). Progress in the biological and chemical treatment technologies for emerging contaminant removal from wastewater: A critical review ARTICLE IN PRESS G Model. *J. Hazard. Mater. Journal of Hazardous Materials*, 323, 274–298. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.04.045>
- Braham, R. J., & Harris, A. T. (2009). Review of major design and scale-up considerations for solar photocatalytic reactors. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 48(19), 8890–8905. <http://doi.org/10.1021/ie900859z>
- Brausch, J. M., Connors, K. a, Brooks, B. W., & Rand, G. M. (2012). *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology. Volume 218. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* (Vol. 218). <http://doi.org/10.1007/978-1-4614-3137-4>
- Brix, H. (1993). Macrophyte — mediated oxygen transfer in wetlands : Transport mechanism and rates. In G. Moshiri (Ed.), *Constructed Wetlands in Water Quality Improvement*. (1st ed., pp. 391–398). Pensacola, Florida: CRC Press.
- Brown, H., & Prescott, R. (2006). *Applied Mixed Models in Medicine. Analysis* (2nd Ed, Vol. 7). Jhon Wiley & Sons Ltd.
- Cano-Guitierrez, C., Samper-Ternent, R., Cabrera, J., & Rosselli, D. (2016). Uso de medicamentos en adultos mayores de Bogotá, Colombia. *Revista Peruana de Medicina Experimental Y Salud Pública*, 33(3), 419. <http://doi.org/10.17843/rpmesp.2016.333.2292>
- Carra-Ruiz, I. (2011). *Estudio de la degradación de paracetamol mediante foto-Fenton a pH natural*. Universidad de Almería.
- Carranza-Díaz, O., Schultze-Nobre, L., Moeder, M., Nivala, J., Kusch, P., & Koeser, H. (2014). Removal of selected organic micropollutants in planted and unplanted pilot-scale horizontal flow constructed wetlands under conditions of high organic load. *Ecological Engineering*, 71, 234–245. <http://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2014.07.048>

- Carvalho, P. N., Lv, T., Zhang, Y., Arias, C. A., & Brix, H. (2014). Micro-Pollutants, (from).
- Casas-Zapata, J. C., Ríos, K., Florville-Alejandro, T. R., Morató, J., & Peñuela, G. A. (2013). Influence of chlorothalonil on the removal of organic matter in horizontal subsurface flow constructed wetlands. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 48, 122–132. <http://doi.org/10.1080/03601234.2013.726909>
- Caselles-Osorio, A., Vega, H., Lancheros, J. C., Casierra-Martínez, H. A., & Mosquera, J. E. (2017). Horizontal subsurface-flow constructed wetland removal efficiency using *Cyperus articulatus* L. *Ecological Engineering*, 99. <http://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.11.062>
- Casierra-Martínez, H. A., Charris-Olmos, J. C., Caselles-Osorio, A., & Parody-Muñoz, A. E. (2017). Organic Matter and Nutrients Removal in Tropical Constructed Wetlands Using *Cyperus ligularis* (Cyperaceae) and *Echinochloa colona* (Poaceae). *Water, Air, & Soil Pollution*, 228(9), 338. <http://doi.org/10.1007/s11270-017-3531-1>
- Charris, J. C., & Caselles-Osorio, A. (2016). Eficiencia de eliminación de contaminantes del agua residual doméstica con humedales construidos experimentales plantados con *Cyperus ligularis* (Cyperaceae) y *Echinochloa colonum* (Poaceae), VII, 95–105.
- Chen, K. C., Wang, Y. H., & Lu, Y. C. (2011). Treatment of polluted water for reclamation using photocatalysis and constructed wetlands. *Catalysis Today*, 175(1), 276–282. <http://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.06.013>
- Chen, Y., Vymazal, J., Březinová, T., Koželuh, M., Kule, L., Huang, J., & Chen, Z. (2016). Occurrence, removal and environmental risk assessment of pharmaceuticals and personal care products in rural wastewater treatment wetlands. *Science of The Total Environment*, 566, 1660–1669. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.06.069>
- Clarizia, L., Russo, D., Di Somma, I., Marotta, R., & Andreozzi, R. (2017). Homogeneous photo-Fenton processes at near neutral pH: A review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 209, 358–371. <http://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.03.011>
- Coelho, A. D., Sans, C., Agüera, A., Gómez, M. J., Esplugas, S., & Dezotti, M. (2009). Effects of ozone pre-treatment on diclofenac: Intermediates, biodegradability and toxicity assessment. *Science of the Total Environment*, 407(11), 3572–3578. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.01.013>
- Colina-Márquez, J., Machuca-Martínez, F., & Salas, W. (2013). Enhancement of the potential biodegradability and the mineralization of a pesticides mixture after being treated by a coupled process of TiO₂-based solar photocatalysis with constructed wetlands Mejora de la biodegradabilidad potencial y la mineralización, 190(2), 181–190.
- Comninellis, C., Kapalka, A., Malato, S., Parsons, S., Poulios, I., & Mantzavinos, D. (2008). Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 83, 769–776.
- De Luca, A. (2016). *Fenton and Photo-Fenton like at neutral pH for the removal of emerging contaminants in water and wastewater effluents*. Universidad de Barcelona.
- Domènech, X., Jardim, W. F., & Litter, M. I. (2001). Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. *Eliminación de Contaminantes Por Fotocatálisis Heterogénea*, 3–26.
- Dordio, A., Carvalho, A. J. P., Martins, D., Barrocas, C., & Paula, A. (2010). Removal of pharmaceuticals in microcosm constructed wetlands using *Typha* spp. and LECA. *Bioresource Technology*, 101(3), 886–892. <http://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.09.001>
- Dordio, A. V., Belo, M., Teixeira, D. M., Carvalho, A. J. P., Dias, C. M. B., Picó, Y., & Pinto, A. P. (2011). Evaluation of carbamazepine uptake and metabolization by *Typha* spp., a plant with potential use in

- phytotreatment. *Bioresource Technology*, 102(17), 7827–7834. <http://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.06.050>
- Dougherty, J. a, Swarzenski, P. W., Dinicola, R. S., & Reinhard, M. (2010). Occurrence of herbicides and pharmaceutical and personal care products in surface water and groundwater around Liberty Bay, Puget Sound, Washington. *Journal of Environmental Quality*, 39(4), 1173–1180. <http://doi.org/10.2134/jeq2009.0189>
- Ebele, A. J., Abou-Elwafa Abdallah, M., & Harrad, S. (2017). Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment. *Emerging Contaminants*, 3(1), 1–16. <http://doi.org/10.1016/j.emcon.2016.12.004>
- Elmolla, E. S., & Chaudhuri, M. (2011). Combined photo-Fenton-SBR process for antibiotic wastewater treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 192(3), 1418–1426. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.06.057>
- Evgenidou, E. N., Konstantinou, I. K., & Lambropoulou, D. A. (2015). Occurrence and removal of transformation products of PPCPs and illicit drugs in wastewaters: A review. *Science of the Total Environment*, 505, 905–926. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.10.021>
- Expósito, A. J., Durán, A., Monteagudo, J. M., & Acevedo, A. (2016). Solar photo-degradation of a pharmaceutical wastewater effluent in a semi-industrial autonomous plant. *Chemosphere*, 150, 254–257. <http://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.02.044>
- Fahmi, Nishijima, W., & Okada, M. (2003). Improvement of DOC removal by multi-stage AOP-biological treatment. *Chemosphere*, 50, 1043–1048.
- Ferrari, B., Paxéus, N., Giudice, R. Lo, Pollio, A., & Garric, J. (2003). Ecotoxicological impact of pharmaceuticals found in treated wastewaters: Study of carbamazepine, clofibric acid, and diclofenac. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 55(3), 359–370. [http://doi.org/10.1016/S0147-6513\(02\)00082-9](http://doi.org/10.1016/S0147-6513(02)00082-9)
- Flora of North America. (2016). Flora of North America. Retrieved May 22, 2016, from http://www.efloras.org/florataxon.aspx?flora_id=1&taxon_id=242357682
- García-Torres, A. M., & Aldana-Becerra, O. E. (2016). Caracterización de eventos adversos y problemas relacionados con Carbamazepina reportados al programa distrital de Farmacovigilancia, Bogotá D.C 2008-2015. *Universidad de Ciencias Aplicadas Y Ambientales (U.D.C.A)*, 1–77.
- García, J., & Corzo, A. (2008). *Depuración con Humedales Construidos*. Universidad Politecnica de Cataluña. Retrieved from http://upcommons.upc.edu/bitstream/handle/2117/2474/JGarcia_and_ACorzo.pdf?sequence=1&isAllowed=y
- García, J., Rousseau, D. P. L., Morató, J., Lesage, E., Matamoros, V., & Bayona, J. M. (2010). Contaminant Removal Processes in Subsurface-Flow Constructed Wetlands: A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 40, 561–661. <http://doi.org/10.1080/10643380802471076>
- García Álvarez, M. I., García Rodríguez, O. E., Borges China, M. E., Redondas Marrero, A., Rodríguez Franco, J. J., & García Cabrera, R. D. (2012). *Análisis de la radiación solar ultravioleta en Tenerife como posible herramienta para el uso de Tratamientos Fotocatalíticos de Oxidación Avanzada en la depuración de aguas residuales*. *Análisis de la*. Retrieved from http://www.aemet.es/documentos/es/conocermas/recursos_en_linea/publicaciones_y_estudios/publicaciones/NT_11_AEMET/NT_11_AEMET.pdf
- Gasiunas, V. (2011). Oxygen Transfer Rate and Bod Removal Efficiency of Constructed Wetlands With Dependence on Construction, (Bahlo 2000), 549–554.

- Gavrilescu, M., Demnerová, K., Aamand, J., Agathos, S., & Fava, F. (2015). Emerging pollutants in the environment: Present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation. *New Biotechnology*, 32(1), 147–156. <http://doi.org/10.1016/j.nbt.2014.01.001>
- Gernjak, W. (2006). *Solar Photo-Fenton Treatment of Eu Priority Substances Process Parameters and Control Strategies*. Universidad Solar de Almería.
- Gernjak, W., Krutzler, T., Glaser, A., Malato, S., Caceres, J., Bauer, R., & Fernández-Alba, A. R. (2003). Photo-fenton treatment of water containing natural phenolic pollutants. *Chemosphere*, 50(1), 71–78. [http://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00403-4](http://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00403-4)
- Ghattas, A. K., Fischer, F., Wick, A., & Ternes, T. A. (2017). Anaerobic biodegradation of (emerging) organic contaminants in the aquatic environment. *Water Research*, 116, 268–295. <http://doi.org/10.1016/j.watres.2017.02.001>
- Gil, M. J., Soto, A. M., Usma, J. I., & Gutiérrez, O. D. (2012). Contaminantes emergentes en aguas , efectos y posibles tratamientos. *Producción + Limpia*, 7(2), 52–73.
- Glaze, W. H., Kang, J.-W., & Chapin, D. H. (1988). The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *No Journal Found*, (December 2012), 335–352.
- Goldstein, W. E. (2014). *Pharmaceutical Accumulation in the Environment*.
- González, O., Esplugas, M., Sans, C., Torres, A., & Esplugas, S. (2009). Performance of a Sequencing Batch Biofilm Reactor for the treatment of pre-oxidized Sulfamethoxazole solutions. *Water Research*, 43(8), 2149–2158. <http://doi.org/10.1016/j.watres.2009.02.013>
- Gracia-Lor, E., Martínez, M., Sancho, J. V., Peñuela, G., & Hernández, F. (2012). Multi-class determination of personal care products and pharmaceuticals in environmental and wastewater samples by ultra-high performance liquid-chromatography-tandem mass spectrometry. *Talanta*, 99, 1011–1023. <http://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.07.091>
- Grafias, P., Xekoukoulotakis, N. P., Mantzavinos, D., & Diamadopoulos, E. (2010). Pilot treatment of olive pomace leachate by vertical-flow constructed wetland and electrochemical oxidation: An efficient hybrid process. *Water Research*, 44(9), 2773–2780. <http://doi.org/10.1016/j.watres.2010.02.015>
- Grandclément, C., Seyssiecq, I., Piram, A., Wong-Wah-Chung, P., Vanot, G., Tiliacos, N., ... Doumenq, P. (2017). From the conventional biological wastewater treatment to hybrid processes, the evaluation of organic micropollutant removal: A review. *Water Research*, 111. <http://doi.org/10.1016/j.watres.2017.01.005>
- Gros, M., Petrovic, 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. <http://doi.org/10.1016/j.envint.2009.09.002>
- Gunnarsson, L., Adolfsson-Erici, M., Björlenius, B., Rutgersson, C., Förlin, L., & Larsson, D. G. J. (2009). Comparison of six different sewage treatment processes-Reduction of estrogenic substances and effects on gene expression in exposed male fish. *Science of the Total Environment*, 407(19), 5235–5242. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.06.018>
- Haberl, R., Urban, W., Gehringer, P., & Szinovatz, W. (1991). Treatment of Pulp-Bleaching Effluents by Activated Sludge, Precipitation, Ozonation and Irradiation. *Water Science and Technology*, 24(3–4), 229–239. Retrieved from <http://wst.iwaponline.com/content/24/3-4/229.abstract>
- Hai, F. I., Yang, S., Id, M. B. A., Id, V. S., Shawkat, S., Sanderson-smith, M., ... Yamamoto, K. (2018). Carbamazepine as a Possible Anthropogenic Marker in Water : Occurrences , Toxicological Effects , Treatment Technologies. *Water*, 10(107), 1–32. <http://doi.org/10.3390/w10020107>

- Herrera-Melián, J. A., Martín-Rodríguez, A. J., Ortega-Méndez, A., Araña, J., Doña-Rodríguez, J. M., & Pérez-Peña, J. (2012). Degradation and detoxification of 4-nitrophenol by advanced oxidation technologies and bench-scale constructed wetlands. *Journal of Environmental Management*, 105, 53–60. <http://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.03.044>
- Hijosa-Valsero, M., Matamoros, V., & Pedescoll, A. (2011). Evaluation of primary treatment and loading regimes in the removal of pharmaceuticals and personal care products from urban wastewaters by subsurface-flow constructed wetlands, (March 2015), 632–653. <http://doi.org/10.1080/03067319.2010.526208>
- Hijosa-Valsero, 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, 4. <http://doi.org/10.1016/j.watres.2010.04.022>
- Horn, T. B., Zerwes, F. V., Kist, L. T., & Machado, ??nio Leandro. (2014). Constructed wetland and photocatalytic ozonation for university sewage treatment. *Ecological Engineering*, 63, 134–141. <http://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2013.12.012>
- Huang, L. I., Li, L., Dong, W., Liu, Y. A. N., & Hou, H. (2008). Removal of Ammonia by OH Radical in Aqueous Phase, 42(21), 8070–8075.
- Huber, C., Bartha, B., & Schröder, P. (2012). Metabolism of diclofenac in plants – Hydroxylation is followed by glucose conjugation. *Journal of Hazardous Materials*, 243, 250–256. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.10.023>
- Huerta-Fontela, M., Galceran, M. T., & Ventura, F. (2011). Occurrence and removal of pharmaceuticals and hormones through drinking water treatment. *Water Research*. <http://doi.org/10.1016/j.watres.2010.10.036>
- IDEAM - Instituto de Hidrología Meteorología y Estudios Ambientales, Ministerio de Ambiente Vivienda y Desarrollo Territorial., & Ministerio de Minas y Energía. (2005). *Atlas de Radación Solar en Colombia* (1st ed.). República de Colombia. Retrieved from [https://biblioteca.minminas.gov.co/pdf/Atlas de radiación solar Colombia.pdf](https://biblioteca.minminas.gov.co/pdf/Atlas%20de%20radiaci%C3%B3n%20solar%20Colombia.pdf)
- 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. <http://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.09.062>
- Kadlec, R., & Wallace, S. (2009). *Treatment wetlands*. Taylor and Francis Group, CRC Group (2nd ed.). Boca Raton, FL. USA. [http://doi.org/10.1002/1521-3773\(20010316\)40:6<9823::AID-ANIE9823>3.3.CO;2-C](http://doi.org/10.1002/1521-3773(20010316)40:6<9823::AID-ANIE9823>3.3.CO;2-C)
- Katsoyiannis, A., & Samara, C. (2007). The fate of Dissolved Organic Carbon (DOC) in the wastewater treatment process and its importance in the removal of wastewater contaminants DOC in Wastewater Treatment The Fate of Dissolved Organic Carbon (DOC) in the Wastewater Treatment Process and. *Environmental Science and Pollution Research*, 14(5), 284–292. <http://doi.org/10.1065/espr2006.05.302>
- Klamerth, N. (2011). *Application of a solar photo-Fenton for the treatment of contaminants in municipal wastewater effluents*. Plataforma Solar de Almería.
- Klamerth, N., Malato, S., Maldonado, M. I., Agüera, A., & Fernández-Alba, A. R. (2010). Application of photo-fenton as a tertiary treatment of emerging contaminants in municipal wastewater. *Environmental Science and Technology*, 44(5), 1792–1798. <http://doi.org/10.1021/es903455p>
- Klamerth, N., Miranda, N., Malato, S., Agüera, A., Fernández-Alba, A. R., Maldonado, M. I., & Coronado, J. M. (2009). Degradation of emerging contaminants at low concentrations in MWTPs effluents with mild

- solar photo-Fenton and TiO₂. *Catalysis Today*, 144(1–2), 124–130. <http://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.01.024>
- Klamerth, N., Rizzo, L., Malato, S., Maldonado, M. I., Agüera, A., & Fernández-Alba, A. R. (2010). Degradation of fifteen emerging contaminants at µg L⁻¹ initial concentrations by mild solar photo-Fenton in MWTP effluents. *Water Research*, 44(2), 545–554. <http://doi.org/10.1016/j.watres.2009.09.059>
- Klavarioti, M., Mantzavinos, D., & Kassinos, D. (2009). Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environment International*, 35(2), 402–417. <http://doi.org/10.1016/j.envint.2008.07.009>
- König, A., Weidauer, C., Seiwert, B., Reemtsma, T., Unger, T., & Jekel, M. (2016). Reductive transformation of carbamazepine by abiotic and biotic processes. *Water Research*, 101, 272–280. <http://doi.org/10.1016/j.watres.2016.05.084>
- Laera, G., Chong, M. N., Jin, B., & Lopez, A. (2011). An integrated MBR-TiO₂ photocatalysis process for the removal of Carbamazepine from simulated pharmaceutical industrial effluent. *Bioresource Technology*, 102(13), 7012–7015. <http://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.04.056>
- Lee, C. G., Fletcher, T. D., & Sun, G. (2009). Nitrogen removal in constructed wetland systems. *Engineering in Life Sciences*, 9(1), 11–22. <http://doi.org/10.1002/elsc.200800049>
- Leto, C., Tuttolomondo, T., La Bella, S., Leone, R., & Licata, M. (2013). Effects of plant species in a horizontal subsurface flow constructed wetland - phytoremediation of treated urban wastewater with *Cyperus alternifolius* L. and *Typha latifolia* L. in the West of Sicily (Italy). *Ecological Engineering*, 61, 282–291. <http://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2013.09.014>
- 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*, 468–469, 908–932. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.09.018>
- Loos, R., Wollgast, J., Huber, T., & Hanke, G. (2007). Polar herbicides, pharmaceutical products, perfluorooctanesulfonate (PFOS), perfluorooctanoate (PFOA), and nonylphenol and its carboxylates and ethoxylates in surface and tap waters around Lake Maggiore in Northern Italy. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 387(4), 1469–1478. <http://doi.org/10.1007/s00216-006-1036-7>
- 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*, 473–474, 619–641. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.065>
- Madera-Parra, C. A., Jiménez-Bambague, E. M., Toro-Vélez, A. F., Lara-Borrero, J. A., Bedoya-Ríos, D. F., & Duque-Pardo, V. (2018). Estudio exploratorio de la presencia de microcontaminantes en el ciclo urbano del agua en Colombia: Caso de estudio Santiago de Cali. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 34(3), 475–487. <http://doi.org/10.20937/RICA.2018.34.03.10>
- Malato, S., Blanco, J., Alarcón, D. C., Maldonado, M. I., Fernández-Ibañez, P., & Gernjak, W. (2007). Photocatalytic decontamination and disinfection of water with solar collectors. *Catalysis Today*, 122(1–2), 137–149. <http://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.01.034>
- Martínez, M., & Peñuela, G. A. (2013). Analysis of triclosan and 4n-nonylphenol in Colombian reservoir water by gas chromatography-mass spectrometry. *Water and Environment Journal*, 27(3), 387–395. <http://doi.org/10.1111/j.1747-6593.2012.00360.x>
- Matamoros, V., & Bayona, J. M. (2006). Elimination of pharmaceuticals and personal care products in subsurface flow constructed wetlands. *Environmental Science & Technology*, 40(18), 5811–5816. <http://doi.org/10.1021/es0607741>

- Matamoras, V., Caselles-Osorio, A., García, J., & Bayona, J. M. (2008). 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. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.01.029>
- Matamoras, 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. <http://doi.org/10.1016/j.watres.2007.08.016>
- Matamoras, V., Rodríguez, Y., & Albaigés, J. (2016). A comparative assessment of intensive and extensive wastewater treatment technologies for removing emerging contaminants in small communities. *Water Research*, 88, 777–785. <http://doi.org/10.1016/j.watres.2015.10.058>
- Matamoras, 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. <http://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.09.020>
- Méndez-Arriaga, F., Esplugas, S., & Giménez, J. (2010). Degradation of the emerging contaminant ibuprofen in water by photo-Fenton. *Water Research*, 44(2), 589–595. <http://doi.org/10.1016/j.watres.2009.07.009>
- Metcalf, & Eddy. (2003). *Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse*. New York: Mc-Graw-Hill.
- Miège, C., Choubert, J. M., Ribeiro, L., Eusèbe, M., & Coquery, M. (2009). Fate of pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment plants--conception of a database and first results. *Environmental Pollution (Barking, Essex : 1987)*, 157(5), 1721–6. <http://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.11.045>
- Miralles-Cuevas, S., Prieto-Rodríguez, L., De Torres-Socías, E., Polo-López, M. I., Fernández-Ibáñez, P., Oller, I., & Malato, S. (2014). Strategies for hydrogen peroxide dosing based on dissolved oxygen concentration for solar photo-Fenton treatment of complex wastewater. *Global NEST Journal*, 16(163), 553–560.
- Mirzaei, A., Chen, Z., Haghighat, F., & Yerushalmi, L. (2017). Removal of pharmaceuticals from water by homo/heterogonous Fenton-type processes-A review. *Chemosphere*, 174, 665–688. <http://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.02.019>
- Ndounla, J., & Pulgarin, C. (2014). Evaluation of the efficiency of the photo Fenton disinfection of natural drinking water source during the rainy season in the Sahelian region. *Science of the Total Environment*, 493, 229–238. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.05.139>
- Nivala, J., Wallace, S., Headley, T., Kassa, K., Brix, H., van Afferden, M., & Müller, R. (2013). Oxygen transfer and consumption in subsurface flow treatment wetlands. *Ecological Engineering*, 61(September 2016), 544–554. <http://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2012.08.028>
- Oller, I. (2008). *Depuración de aguas contaminadas con tóxicos persistentes mediante combinación de fotocatalisis solar y oxidación biológica*. Plataforma Solar de Almería.
- Oller, I., Malato, S., & Sánchez-Pérez, J. A. (2011). Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination-A review. *Science of the Total Environment*, 409(20), 4141–4166. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.08.061>
- Oller, I., Malato, S., Sánchez-Pérez, J. A., Maldonado, M. I., & Gassó, R. (2007). Detoxification of wastewater containing five common pesticides by solar AOPs-biological coupled system. *Catalysis Today*, 129(1–2 SPEC. ISS.), 69–78. <http://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.06.055>
- Özengin, N., & Elmaci, A. (2016). Removal of Pharmaceutical Products in a Constructed Wetland. *Iranian Journal of Biotechnology*, 14(4), 221–229. <http://doi.org/10.15171/ijb.1223>

- Paredes, D., Kushck, P., Mbvette, T. S. ., Stange, F., Muller, R. ., & Koser, H. (2007). New Aspects of Microbial Nitrogen Transformations in the Context of Wastewater Treatment – A Review. *Engineering in Life Sciences*, 7(1), 13–25. <http://doi.org/10.1002/elsc.200620170>
- Park, J., Hwa, K., Lee, E., Lee, S., & Cho, J. (2018). Sorption of pharmaceuticals to soil organic matter in a constructed wetland by electrostatic interaction. *Science of the Total Environment*, 635, 1345–1350. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.212>
- Peake, B. M., Braund, R., Tong, A. Y. C., & Tremblay, L. A. (2015). *The Life-Cycle of Pharmaceuticals in the Environment. The Life-Cycle of Pharmaceuticals in the Environment* (1st ed.). Elsevier Ltd. <http://doi.org/10.1016/C2013-0-18158-5>
- Pérez-Estrada, L. A., Malato, S., Gernjak, W., Agüera, A., Thurman, E. M., Ferrer, I., & Fernández-Alba, A. R. (2005). Photo-fenton degradation of diclofenac: Identification of main intermediates and degradation pathway. *Environmental Science and Technology*, 39(21), 8300–8306. <http://doi.org/10.1021/es050794n>
- Pérez-Estrada, L. A., Maldonado, M. I., Gernjak, W., Agüera, A., Fernández-Alba, A. R., Ballesteros, M. M., & Malato, S. (2005). Decomposition of diclofenac by solar driven photocatalysis at pilot plant scale. *Catalysis Today*, 101(3–4 SPEC. ISS.), 219–226. <http://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.03.013>
- Petrie, B., Rood, S., Smith, B. D., Proctor, K., Youdan, J., Barden, R., & Kasprzyk-hordern, B. (2018). Biotic phase micropollutant distribution in horizontal sub-surface flow constructed wetlands. *Science of the Total Environment*, 630, 648–657. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.02.242>
- Pinney, M. L., Westerhoff, P. K., & Baker, L. (2000). Transformations in dissolved organic carbon through constructed wetlands. *Water Research*, 34(6), 1897–1911. [http://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00330-9](http://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00330-9)
- PNUMA-Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente), GRID-Arendal, & Network, Z. E. (2010). *Gráficos vitales sobre ozono 2.0*. Nairobi, Kenya.
- PubChem. (2016). PubChem. Retrieved from <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>
- Quintana, B., Weiss, S., & Reemtsma, T. (2005). Pathways and metabolites of microbial degradation of selected acidic pharmaceutical and their occurrence in municipal wastewater treated by a membrane bioreactor, 39, 2654–2664. <http://doi.org/10.1016/j.watres.2005.04.068>
- Quiñones, D. H., Álvarez, P. M., Rey, A., & Beltrán, F. J. (2015). Removal of emerging contaminants from municipal WWTP secondary effluents by solar photocatalytic ozonation. A pilot-scale study. *Separation and Purification Technology*, 149, 132–139. <http://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.05.033>
- Ranieri, E., Verlicchi, P., & Young, T. M. (2011). Paracetamol removal in subsurface flow constructed wetlands. *Journal of Hydrology*, 404(3–4), 130–135. <http://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2011.03.015>
- Revista Semana. (2017). El panorama de la artritis en Colombia. Retrieved from <https://www.semana.com/vida-moderna/articulo/artritis-en-colombia/543669>
- Rial, A. (2013). Plantas acuáticas: aspectos sobre su distribución geográfica, condición de maleza y usos. *Biota Colombiana*, 14(2, julio–diciembre), 79–91. <http://doi.org/10.1021/np9701844>
- Ríos-Montes, K. A., Casas-Zapata, J. C., Briones-Gallardo, R., Casas-zapata, J. C., & Peñuela, G. A. (2017). Optimal conditions for chlorothalonil and dissolved organic carbon in horizontal subsurface flow constructed wetlands. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 0(0), 1–8. <http://doi.org/10.1080/03601234.2016.1273005>
- Romero Rojas, J. A. (2013). *Tratamiento de aguas residuales. Teoría y principios de diseño* (3th ed.). Bogotá D.C.: Escuela colombiana de ingeniería.

- Rosal, R., Rodríguez, A., Perdigón-Melón, J. A., Petre, A., García-Calvo, E., Gómez, M. J., ... Fernández-Alba, A. R. (2010). Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation. *Water Research*, 44(2), 578–588. <http://doi.org/10.1016/j.watres.2009.07.004>
- Rühmland, S., Wick, A., Ternes, T. A., & Barjenbruch, M. (2015). Fate of pharmaceuticals in a subsurface flow constructed wetland and two ponds. *Ecological Engineering*, 80, 125–139. <http://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2015.01.036>
- Santos, L. H. M. L. ., Araújo, A. N., Fachini, A., Pena, A., Delerue-Matos, C., & Montenegro, M. C. B. S. M. (2010). Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment. *Journal of Hazardous Materials*, 175(1–3), 45–95. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.10.100>
- Sarria, V., Kenfack, S., Guillod, O., & Pulgarin, C. (2003). An innovative coupled solar-biological system at field pilot scale for the treatment of biorecalcitrant pollutants. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 159(1), 89–99. [http://doi.org/10.1016/S1010-6030\(03\)00105-9](http://doi.org/10.1016/S1010-6030(03)00105-9)
- Sebők, Á., Vasanits-Zsigrai, A., Palkó, G., Zárny, G., & Molnár-Perl, I. (2008). Identification and quantification of ibuprofen, naproxen, ketoprofen and diclofenac present in waste-waters, as their trimethylsilyl derivatives, by gas chromatography mass spectrometry. *Talanta*, 76(3), 642–650. <http://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.04.008>
- Shu, Z., Bolton, J. R., Belosevic, M., & Gamal El Din, M. (2013). Photodegradation of emerging micropollutants using the medium-pressure UV/H₂O₂ Advanced Oxidation Process. *Water Research*, 47(8), 2881–2889. <http://doi.org/10.1016/j.watres.2013.02.045>
- Simazaki, D., Kubota, R., Suzuki, T., Akiba, M., Nishimura, T., & Kunikane, S. (2015). Occurrence of selected pharmaceuticals at drinking water purification plants in Japan and implications for human health. *Water Research*. <http://doi.org/10.1016/j.watres.2015.02.059>
- Sirtori, C. (2010). *Evaluación analítica de procesos de transformación biológica, fotoquímica y fotocatalítica de fármacos en agua*.
- Sirtori, C., Zapata, A., Oller, I., Gernjak, W., Agüera, A., & Malato, S. (2009). Decontamination industrial pharmaceutical wastewater by combining solar photo-Fenton and biological treatment. *Water Research*, 43(3), 661–668. <http://doi.org/10.1016/j.watres.2008.11.013>
- Sliekers, A. O., Derwort, N., Campos Gomez, J. L., Strous, M., Kuenen, J. G., & Jetten, M. S. M. (2002). Completely autotrophic nitrogen removal over nitrite in one single reactor. *Water Research*, 36(10), 2475–2482. [http://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00476-6](http://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00476-6)
- Stefanakis, A., Akrotas, C., & Tsihrantzis, V. (2014). *Vertical Flow Constructed Wetlands. Eco-engineering Systems for Wastewater and Sludge Treatment* (1st ed.). Amsterdam, Netherlands: Elsevier.
- Suarez, S., Lema, J. M., & Omil, F. (2010). Removal of Pharmaceutical and Personal Care Products (PPCPs) under nitrifying and denitrifying conditions. *Water Research*, 44(10), 3214–3224. <http://doi.org/10.1016/j.watres.2010.02.040>
- Tanoue, R., Sato, Y., Motoyama, M., Nakagawa, S., Shinohara, R., & Nomiyama, K. (2012). Plant Uptake of Pharmaceutical Chemicals Detected in Recycled Organic Manure and Reclaimed Wastewater.
- Teodoro, A., Boncz, M. Á., Júnior, A. M., & Paulo, P. L. (2014). Disinfection of greywater pre-treated by constructed wetlands using photo-Fenton: Influence of pH on the decay of *Pseudomonas aeruginosa*. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(2), 958–962. <http://doi.org/10.1016/j.jece.2014.03.013>
- Titouhi, H., & Belgaied, J. E. (2016). Heterogeneous Fenton oxidation of ofloxacin drug by iron alginate support. *Environmental Technology (United Kingdom)*, 37(16), 2003–2015.

<http://doi.org/10.1080/09593330.2016.1139630>

- Tran, N. H., Reinhard, M., & Gin, K. Y. H. (2018). Occurrence and fate of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plants from different geographical regions-a review. *Water Research*, 133, 182–207. <http://doi.org/10.1016/j.watres.2017.12.029>
- Trapido, M., Epold, I., Bolobajev, J., & Dulova, N. (2014). Emerging micropollutants in water/wastewater: growing demand on removal technologies. *Environmental Science and Pollution Research*, 12217–12222. <http://doi.org/10.1007/s11356-014-3020-7>
- Triebeskorn, R., Casper, H., Scheil, V., & Schwaiger, J. (2007). Ultrastructural effects of pharmaceuticals (carbamazepine, clofibric acid, metoprolol, diclofenac) in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) and common carp (*Cyprinus carpio*). *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 387(4), 1405–1416. <http://doi.org/10.1007/s00216-006-1033-x>
- USEPA- Environmental Protection Agency. (2000). Manual Constructed Wetlands Treatment of Municipal Wastewaters Manual Constructed Wetlands Treatment of Municipal Wastewaters, EPA/625/R- (September), 166.
- USEPA- US Environmental Protection Agency. (2008). *Approaches To Screening for Risk From Pharmaceuticals in Drinking Water and Prioritization for Further Evaluation*.
- USEPA- US Environmental Protection Agency. (2015). Contaminants of Emerging Concern including Pharmaceuticals and Personal Care Products. Retrieved from <https://www.epa.gov/wqc/contaminants-emerging-concern-including-pharmaceuticals-and-personal-care-products>
- Verlicchi, P., Aukidy, M. Al, & 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*, 429, 123–155. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.04.028>
- Verlicchi, P., & Zambello, E. (2014). How efficient are constructed wetlands in removing pharmaceuticals from untreated and treated urban wastewaters? A review. *Science of the Total Environment*, 470–471, 1281–1306. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.10.085>
- Vermilyea, A., & Voelker, B. (2009). Photo-Fenton Reaction at Near Neutral pH, 43(18), 6927–6933.
- Vieno, N., & Sillanpaa, M. (2014). Fate of diclofenac in municipal wastewater treatment plant - A review. *Environment International*, 69, 28–39. <http://doi.org/10.1016/j.envint.2014.03.021>
- Vo, H., Bui, X., Nguyen, T.-M.-H., Koottatep, T., & Bandyopadhyay, A. (2018). Insights of the Removal Mechanisms of Pharmaceutical and Personal Care Products in Constructed Wetlands. *Current Pollution Reports*, March, 1–11. <http://doi.org/10.1007/s40726-018-0086-8>
- Vymazal, J. (2007). Removal of nutrients in various types of constructed wetlands. *Science of the Total Environment*, 380(1–3), 48–65. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.09.014>
- Vymazal, J., & Kröpfelová, L. (2008). *Wastewater Treatment in Constructed Wetlands with Horizontal Sub-Surface Flow. Journal of Chemical Information and Modeling* (Vol. 53). <http://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Vystavna, Y., Frkova, Z., Marchand, L., Vergeles, Y., & Stolberg, F. (2017). Removal efficiency of pharmaceuticals in a full scale constructed wetland in East Ukraine. *Ecological Engineering*, 108(May), 50–58. <http://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2017.08.009>
- Wang, F., van Halem, D., Liu, G., Lekkerkerker-Teunissen, K., & van der Hoek, J. P. (2017). Effect of residual H₂O₂ from advanced oxidation processes on subsequent biological water treatment: A laboratory batch study. *Chemosphere*, 185, 637–646. <http://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.07.073>

- Wang, J., & Wang, S. (2016). Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from wastewater: A review. *Journal of Environmental Management*, 182, 620–640. <http://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.07.049>
- Weber, F.-A., aus der Beek, T., Bergmann, A., Carius, A., Gruttner, G., & Hickmann, S. (2014). Fármacos en el medio ambiente – la perspectiva global Incidencia, efectos y acción - cooperativa potencial bajo el SAICM. *Ministerio Federal de Medio Ambiente, Protección de La Naturaleza, Obras Públicas Y Seguridad Nuclear*, 12.
- WHO-World Health Organization. (2012). *Pharmaceuticals in Drinking-water*. World Health Organization. Retrieved from <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21987209>
- Will, I. B. S., Moraes, J. E. F., Teixeira, A. C. S. C., Guardani, R., & Nascimento, C. A. O. (2004). Photo-Fenton degradation of wastewater containing organic compounds in solar reactors. *Separation and Purification Technology*, 34(1–3), 51–57. [http://doi.org/10.1016/S1383-5866\(03\)00174-6](http://doi.org/10.1016/S1383-5866(03)00174-6)
- Wu, X., Dodgen, L. K., Conkle, J. L., & Gan, J. (2015). Plant uptake of pharmaceutical and personal care products from recycled water and biosolids: a review. *Science of the Total Environment*, 536, 655–666. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.07.129>
- Xu, Y., Yuan, Z., & Ni, B. (2016). Biotransformation of pharmaceuticals by ammonia oxidizing bacteria in wastewater treatment processes. *Science of the Total Environment*, 566–567, 796–805. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.05.118>
- Yang, Y., Ok, Y. S., Kim, K.-H., Kwon, E. E., & Tsang, Y. F. (2017). Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants: A review. *Science of The Total Environment*, 596, 303–320. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.102>
- Yin, L., Wang, B., Yuan, H., Deng, S., Huang, J., Wang, Y., & Yu, G. (2017). Pay special attention to the transformation products of PPCPs in environment. *Emerging Contaminants*, 3(2), 69–75. <http://doi.org/10.1016/j.emcon.2017.04.001>
- Zapata, A., Malato, S., Sánchez-Pérez, J. A., Oller, I., & Maldonado, M. I. (2010). Scale-up strategy for a combined solar photo-Fenton/biological system for remediation of pesticide-contaminated water. *Catalysis Today*. <http://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.01.034>
- Zapata, A., Oller, I., Bizani, E., Sánchez-Pérez, J. A., Maldonado, M. I., & Malato, S. (2009). Evaluation of operational parameters involved in solar photo-Fenton degradation of a commercial pesticide mixture. *Catalysis Today*, 144(1–2), 94–99. <http://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.12.030>
- 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. <http://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.09.009>
- Zhang, D. Q., Jinadasa, K. B. S. N., Gersberg, R. M., Liu, Y., Ng, W. J., & Tan, S. K. (2014). Application of constructed wetlands for wastewater treatment in developing countries - A review of recent developments (2000-2013). *Journal of Environmental Management*, 141, 116–131. <http://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.03.015>
- 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. <http://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2010.11.002>
- Zhang, L., Lv, T., Zhang, Y., Stein, O. R., Arias, C. A., Brix, H., & Carvalho, P. N. (2017). Effects of constructed wetland design on ibuprofen removal – A mesocosm scale study. *Science of the Total Environment*, 609, 38–45. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.07.130>

- Zhang, Y., Geißen, S. U., & Gal, C. (2008). Carbamazepine and diclofenac: Removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies. *Chemosphere*, 73(8), 1151–1161. <http://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.07.086>
- Zhu, H., Yan, B., Xu, Y., Guan, J., & Liu, S. (2014). Removal of nitrogen and COD in horizontal subsurface flow constructed wetlands under different influent C / N ratios. *Ecological Engineering*, 63, 58–63. <http://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2013.12.018>

9. ANEXOS

A. DEDUCCIÓN DE LA FÓRMULA PARA EL CÁLCULO DE LA CONCENTRACIÓN DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO

En el equilibrio, el número equivalente gramos de peróxido de hidrógeno será igual al número equivalente gramos del ión tiosulfato ($S_2O_3^{=}$), esto es:

$$\#Eq - \text{gramo } H_2O_2 = \#Eq - \text{gramo } S_2O_3^{=}$$

Por definición, la normalidad N, es igual a $N = \frac{\#Eq - \text{gramo}}{\text{Volumen}}$, entonces:

$$N_{H_2O_2} \times V_{\text{muestra}} = N_{S_2O_3^{=}} \times V_{\text{valorante}}$$

También, $N = M \times \text{Valencia}$, por tanto:

$$M_{H_2O_2} \times \text{Valencia}_{H_2O_2} \times V_{\text{muestra}} = M_{S_2O_3^{=}} \times \text{Valencia}_{S_2O_3^{=}} \times V_{\text{valorante}}$$

La valencia del peróxido es 2, y para el tiosulfato es 1, así:

$$M_{H_2O_2} \times 2 \times V_{\text{muestra}} = M_{S_2O_3^{=}} \times V_{\text{valorante}}$$

La molaridad, se puede expresar en g/L, dividiendo por el peso molecular.

$$\frac{C_{H_2O_2}}{P \cdot M_{H_2O_2}} \times 2 \times V_{\text{muestra}} = M_{S_2O_3^{=}} \times V_{\text{valorante}}$$

Despejando,

$$C_{H_2O_2} = \frac{M_{S_2O_3^{=}} \times P \cdot M_{H_2O_2}}{2} \times \frac{V_{\text{valorante}}}{V_{\text{muestra}}}$$

La molaridad de la solución de tiosulfato de sodio utilizada para la valoración fue de 0.1 N (0.1 M) y el peso molecular del peróxido es de 34 g/mol, sustituyendo los valores:

$$C_{H_2O_2} = \frac{0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 34 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{2} \times \frac{V_{\text{valorante}}}{V_{\text{muestra}}}$$

$$C_{H_2O_2} = 1.7 \frac{\text{g}}{\text{L}} \times \frac{V_{\text{valorante}}}{V_{\text{muestra}}}$$

Y expresado en mgL^{-1} ,

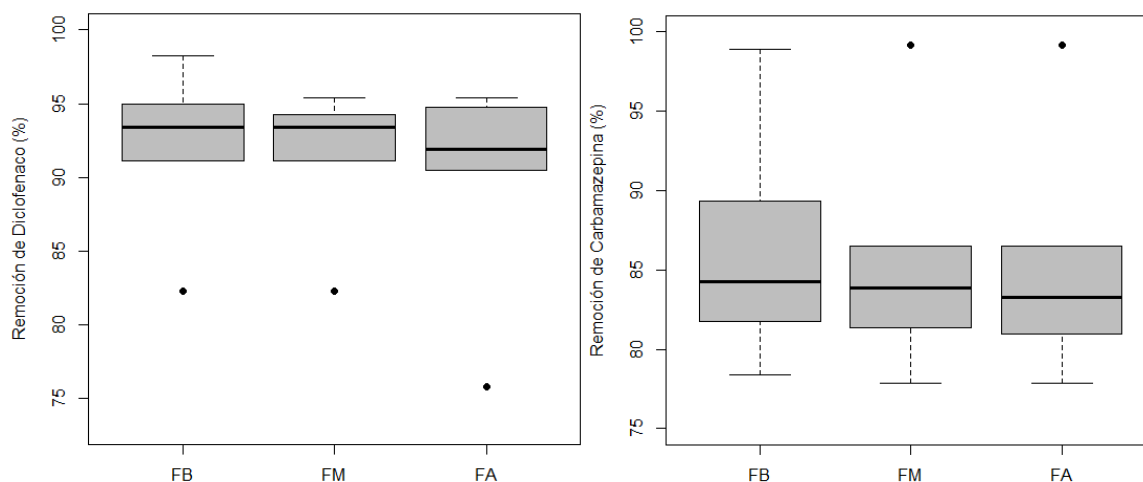
$$C_{H_2O_2} \left[\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right] = 1700 \times \frac{V_{\text{valorante}}}{V_{\text{muestra}}} \quad (14)$$

Que es la ecuación que se usó para la determinación de la concentración de peróxido en las muestras tratadas.

B. RESULTADOS ESTADÍSTICOS

ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE TODO EL SISTEMA DE ACOPLADO (INICIO Y FINAL EN % DE REMOCIÓN) POR CADA FÁRMACO Y CON COVARIABLES MEDIDAS EN EL PUNTO INICIAL.

FOTOFENTON (% Remoción) Diagrama de cajas y alambres

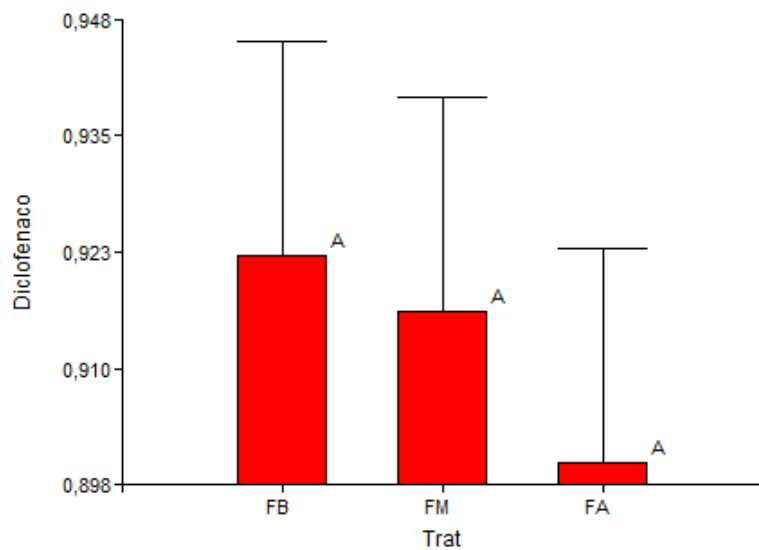


Resultados de modelos mixtos

Variable dependiente: Dic

Cuadro de Análisis de la Varianza

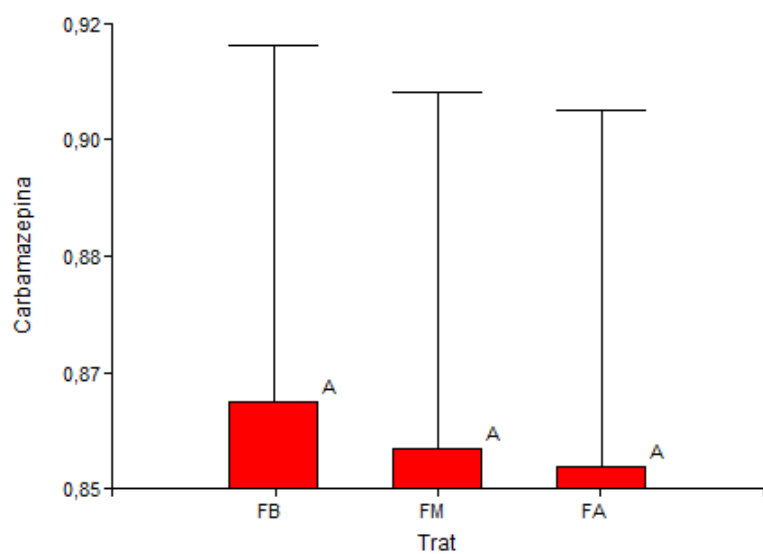
	Sum Sq	Mean Sq	NumDF	DenDF	F.value	Pr(>F)
Trat	1,6E-03	7,8E-04	2		2,54	0,1278
COD	9,6E-04	9,6E-04	1		3,11	0,3069
N	8,0E-05	8,0E-05	1		0,26	0,6917
Rad	8,7E-04	8,7E-04	1		2,82	0,3206
pH	1,1E-04	1,1E-04	1		0,37	0,6421



Variable dependiente: Car

Cuadro de Análisis de la Varianza

	Sum Sq	Mean Sq	NumDF	DenDF	F.value	Pr(>F)
Trat	2,9E-04	1,5E-04	2		0,08	0,9227
COD	7,8E-04	7,8E-04	1		0,43	0,6279
N	1,4E-04	1,4E-04	1		0,08	0,8279
Rad	5,4E-05	5,4E-05	1		0,03	0,8905
pH	2,7E-05	2,7E-05	1		0,02	0,9220



ANÁLISIS ESTADÍSTICO TENIENDO EN CUENTA LOS TRES PUNTOS DE MUESTREO POR CADA FÁRMACO (CONCENTRACIÓN DE FÁRMACOS EN CADA PUNTO 1,2 Y 3)

FOTOFENTON (mg/L)

Variable dependiente: Dic_FB

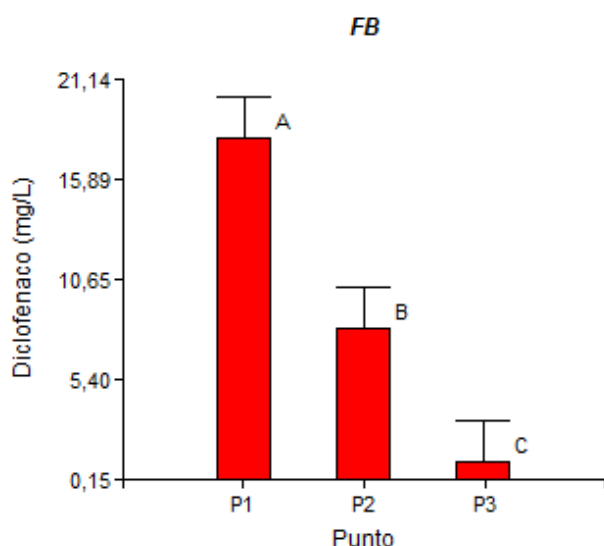
Cuadro de Análisis de la Varianza (SC tipo III) (Satterthwaite)

	Sum Sq	Mean Sq	NumDF	DenDF	F.value	Pr(>F)
Punto	869,13	434,57	2		25,07	0,0001

Procedimiento de corrección de p-valores: Bonferroni

Punto	PredLin	E.E.	Media	E.E.	
P1	18,04	2,15	18,04	2,15	A
P2	8,09	2,15	8,09	2,15	B
P3	1,10	2,15	1,10	2,15	C

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,05$)



Variable dependiente: Dic_FM

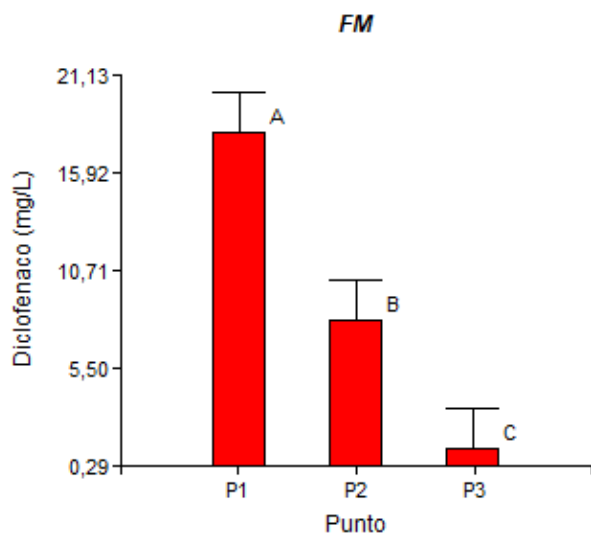
Cuadro de Análisis de la Varianza (SC tipo III) (Satterthwaite)

	Sum Sq	Mean Sq	NumDF	DenDF	F.value	Pr(>F)
Punto	856,29	428,14	2		25,16	0,0001

Procedimiento de corrección de p-valores: Bonferroni

Punto	PredLin	E.E.	Media	E.E.	
P1	18,04	2,15	18,04	2,15	A
P2	8,09	2,15	8,09	2,15	B
P3	1,24	2,15	1,24	2,15	C

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,05$)



Variable dependiente: Dic_FA

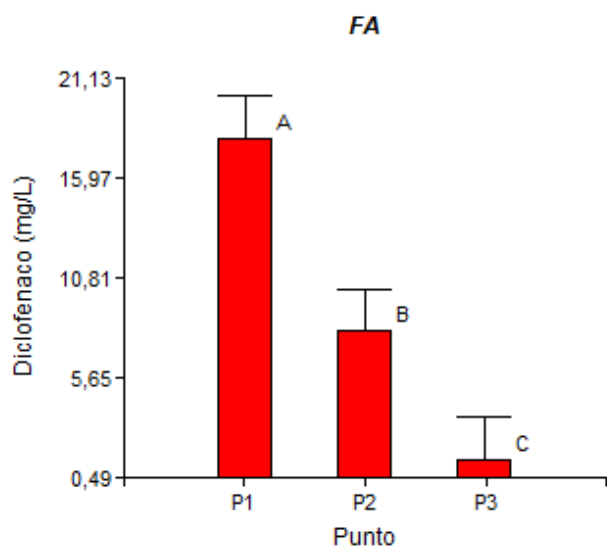
Cuadro de Análisis de la Varianza (SC tipo III) (Satterthwaite)

	Sum Sq	Mean Sq	NumDF	DenDF	F.value	Pr(>F)
Punto	838,77	419,38	2		24,62	0,0001

Procedimiento de corrección de p-valores: Bonferroni

Punto	PredLin	E.E.	Media	E.E.	
P1	18,04	2,15	18,04	2,15	A
P2	8,09	2,15	8,09	2,15	B
P3	1,43	2,15	1,43	2,15	C

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,05$)



Variable dependiente: Car_FB

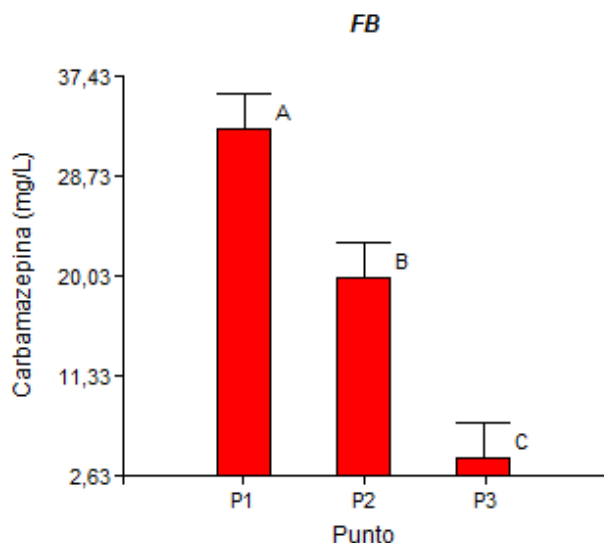
Cuadro de Análisis de la Varianza (SC tipo III) (Satterthwaite)

	Sum Sq	Mean Sq	NumDF	DenDF	F.value	Pr(>F)
Punto	2458,00	1229,00	2		36,22	<0,0001

Procedimiento de corrección de p-valores: Bonferroni

Punto	PredLin	E.E.	Media	E.E.	
P1	32,80	3,06	32,80	3,06	A
P2	19,85	3,06	19,85	3,06	B
P3	4,21	3,06	4,21	3,06	C

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,05$)



Variable dependiente: Car_FM

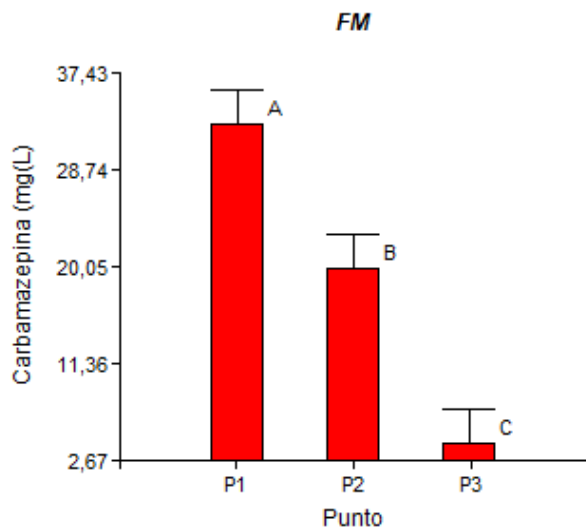
Cuadro de Análisis de la Varianza (SC tipo III) (Satterthwaite)

	Sum Sq	Mean Sq	NumDF	DenDF	F.value	Pr(>F)
Punto	2451,52	1225,76	2		27,53	0,0001

Procedimiento de corrección de p-valores: Bonferroni

Punto	PredLin	E.E.	Media	E.E.	
P1	32,80	3,06	32,80	3,06	A
P2	19,85	3,06	19,85	3,06	B
P3	4,25	3,06	4,25	3,06	C

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,05$)



Variable dependiente: Car_FA

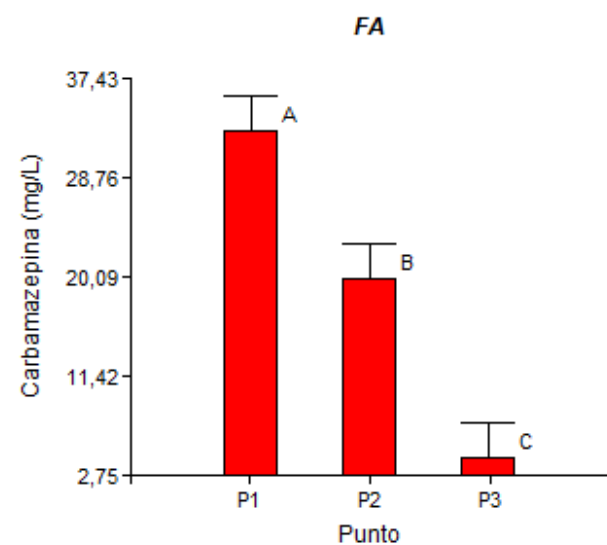
Cuadro de Análisis de la Varianza (SC tipo III) (Satterthwaite)

	Sum Sq	Mean Sq	NumDF	DenDF	F.value	Pr(>F)
Punto	2438,59	1219,29	2		27,16	0,0001

Procedimiento de corrección de p-valores: Bonferroni

Punto	PredLin	E.E.	Media	E.E.	
P1	32,80	3,06	32,80	3,06	A
P2	19,85	3,06	19,85	3,06	B
P3	4,32	3,06	4,32	3,06	C

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,05$)



ANÁLISIS ESTADÍSTICO DEL % DE ELIMINACIÓN DE CADA FÁRMACO, COD Y N, TENIENDO EN CUENTA EL EFECTO DEL HUMEDAL (PUNTO1-PUNTO2)/PUNTO1 Y EL SISTEMA DE ACOPLADO COMPLETO (PUNTO1-PUNTO3)/PUNTO1. (ACOPLAR VS NO ACOPLAR)

FOTOFENTON

- **Fármaco: Diclofenaco**

- Dosis: Baja

Variable dependiente: Dic_OB

Cuadro de Análisis de la Varianza

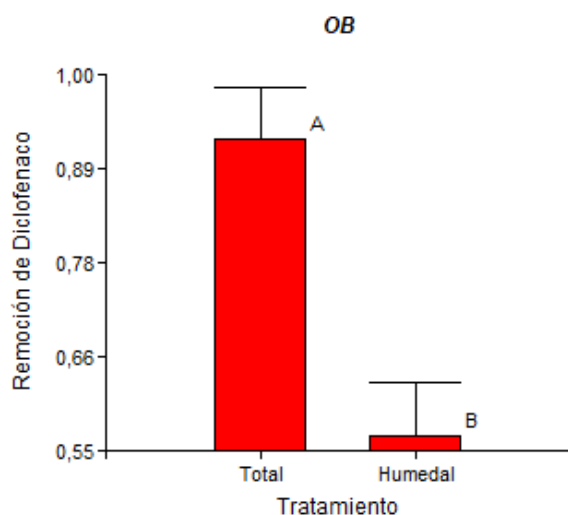
	Sum Sq	Mean Sq	NumDF	DenDF	F.value	Pr(>F)
Tratamiento	0,38	0,38	1		16,24	0,0100

LSD Fisher (Alfa=0,05)

Procedimiento de corrección de p-valores: Bonferroni

Tratamiento	PredLin	E.E.	Media	E.E.	
Total	0,92	0,06	0,92	0,06	A
Humedal	0,57	0,06	0,57	0,06	B

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,05$)



- Dosis: Media

Variable dependiente: Dic_OM

Cuadro de Análisis de la Varianza

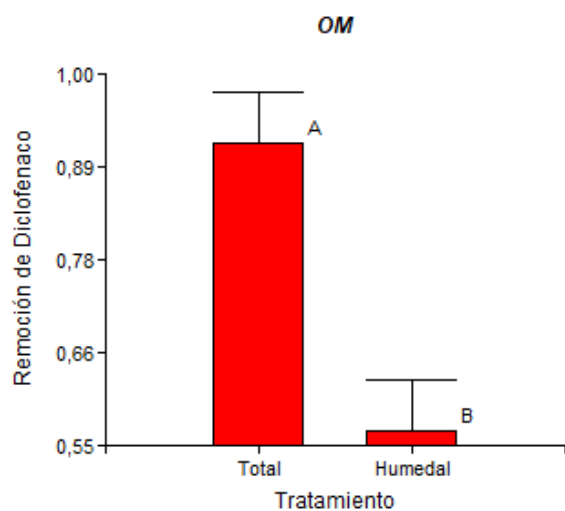
	Sum Sq	Mean Sq	NumDF	DenDF	F.value	Pr(>F)
Tratamiento	0,36	0,36	1		15,71	0,0027

LSD Fisher (Alfa=0,05)

Procedimiento de corrección de p-valores: Bonferroni

Tratamiento	PredLin	E.E.	Media	E.E.	
Total	0,92	0,06	0,92	0,06	A
Humedal	0,57	0,06	0,57	0,06	B

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,05$)



- Dosis: Alta

Variable dependiente: Dic_OA

Cuadro de Análisis de la Varianza

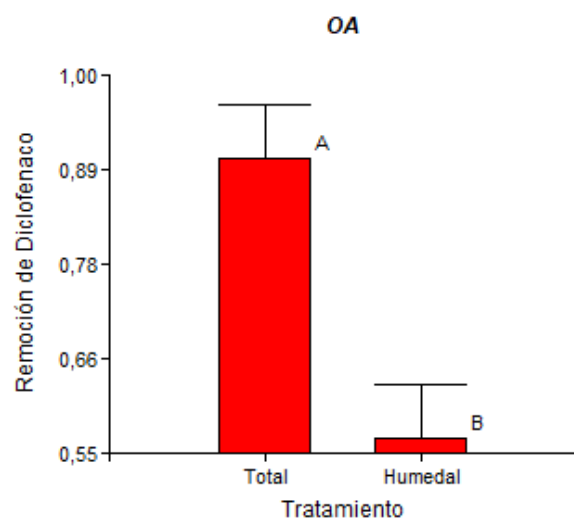
	Sum Sq	Mean Sq	NumDF	DenDF	F.value	Pr(>F)
Tratamiento	0,33	0,33	1		15,66	0,0108

LSD Fisher ($\text{Alfa}=0,05$)

Procedimiento de corrección de p-valores: Bonferroni

Tratamiento	PredLin	E.E.	Media	E.E.	
Total	0,90	0,06	0,90	0,06	A
Humedal	0,57	0,06	0,57	0,06	B

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,05$)



- **Fármaco: Carbamazepina**

- Dosis: Baja

Variable dependiente: Car_OB

Cuadro de Análisis de la Varianza

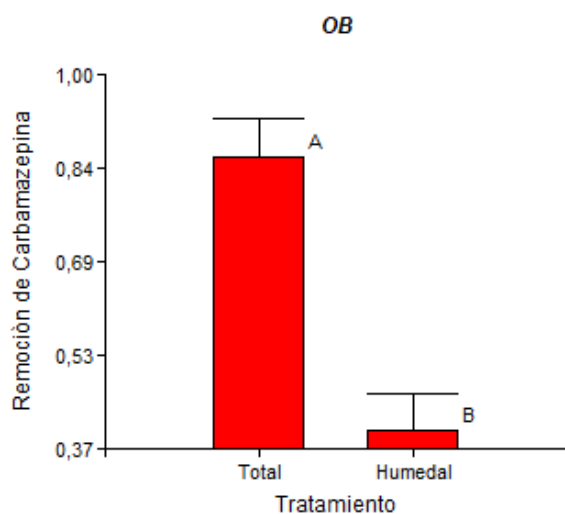
	Sum Sq	Mean Sq	NumDF	DenDF	F.value	Pr(>F)
Tratamiento	0,64	0,64	1		34,82	0,0020

LSD Fisher (Alfa=0,05)

Procedimiento de corrección de p-valores: Bonferroni

Tratamiento	PredLin	E.E.	Media	E.E.	
Total	0,86	0,06	0,86	0,06	A
Humedal	0,40	0,06	0,40	0,06	B

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,05$)



- Dosis: Media

Variable dependiente: Car_OM

Cuadro de Análisis de la Varianza

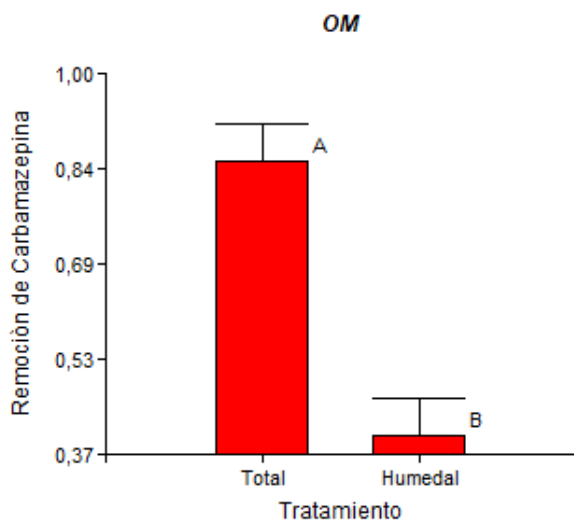
	Sum Sq	Mean Sq	NumDF	DenDF	F.value	Pr(>F)
Tratamiento	0,62	0,62	1		25,49	0,0005

LSD Fisher (Alfa=0,05)

Procedimiento de corrección de p-valores: Bonferroni

Tratamiento	PredLin	E.E.	Media	E.E.	
Total	0,85	0,06	0,85	0,06	A
Humedal	0,40	0,06	0,40	0,06	B

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,05$)



- Dosis: Alta

Variable dependiente: Car_OA

Cuadro de Análisis de la Varianza

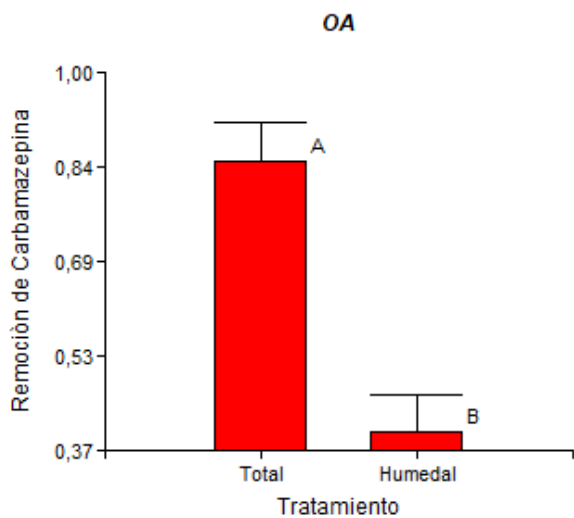
	Sum Sq	Mean Sq	NumDF	DenDF	F.value	Pr(>F)
Tratamiento	0,61	0,61	1		25,11	0,0005

LSD Fisher (Alfa=0,05)

Procedimiento de corrección de p-valores: Bonferroni

Tratamiento	PredLin	E.E.	Media	E.E.	
Total	0,85	0,06	0,85	0,06	A
Humedal	0,40	0,06	0,40	0,06	B

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,05$)



- **Variable: COD**
 - Dosis: Baja

Variable dependiente: COD_{OB}

Cuadro de Análisis de la Varianza

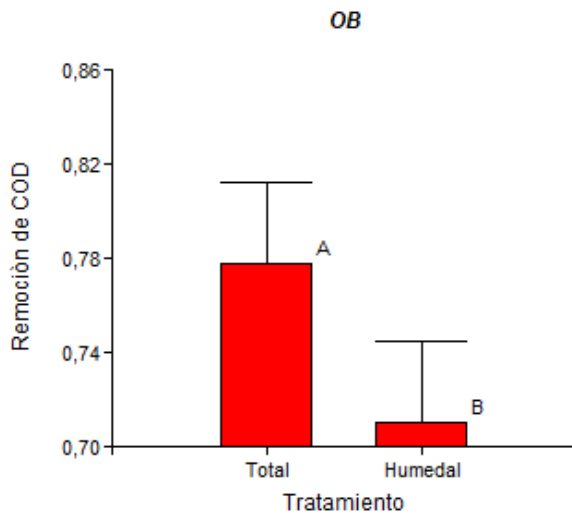
	Sum Sq	Mean Sq	NumDF	DenDF	F.value	Pr(>F)
Tratamiento	0,01	0,01	1		61,17	0,0005

LSD Fisher (Alfa=0,05)

Procedimiento de corrección de p-valores: Bonferroni

Tratamiento	PredLin	E.E.	Media	E.E.	
Total	0,78	0,03	0,78	0,03	A
Humedal	0,71	0,03	0,71	0,03	B

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,05$)



- Dosis: Media

Variable dependiente: COD_{OM}

Cuadro de Análisis de la Varianza

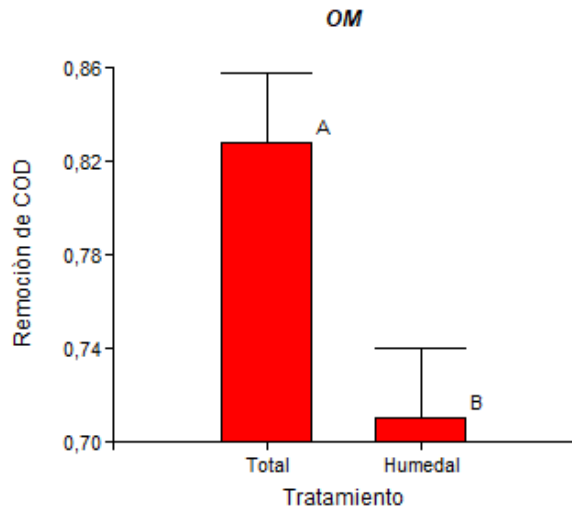
	Sum Sq	Mean Sq	NumDF	DenDF	F.value	Pr(>F)
Tratamiento	0,04	0,04	1		62,92	0,0005

LSD Fisher (Alfa=0,05)

Procedimiento de corrección de p-valores: Bonferroni

Tratamiento	PredLin	E.E.	Media	E.E.	
Total	0,83	0,03	0,83	0,03	A
Humedal	0,71	0,03	0,71	0,03	B

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,05$)



- Dosis: Alta

Variable dependiente: COD_OA

Cuadro de Análisis de la Varianza

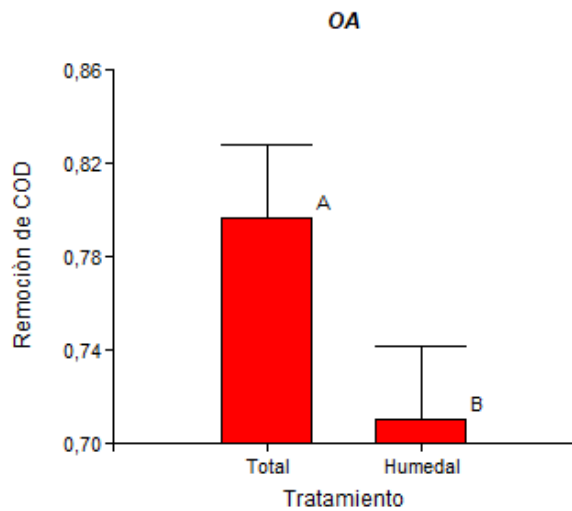
	Sum Sq	Mean Sq	NumDF	DenDF	F.value	Pr(>F)
Tratamiento	0,02	0,02	1		64,87	0,0005

LSD Fisher (Alfa=0,05)

Procedimiento de corrección de p-valores: Bonferroni

Tratamiento	PredLin	E.E.	Media	E.E.	
Total	0,80	0,03	0,80	0,03	A
Humedal	0,71	0,03	0,71	0,03	B

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,05$)



- **Variable: Nitrógeno**

- Dosis: Baja

Variable dependiente: N_OB

Cuadro de Análisis de la Varianza

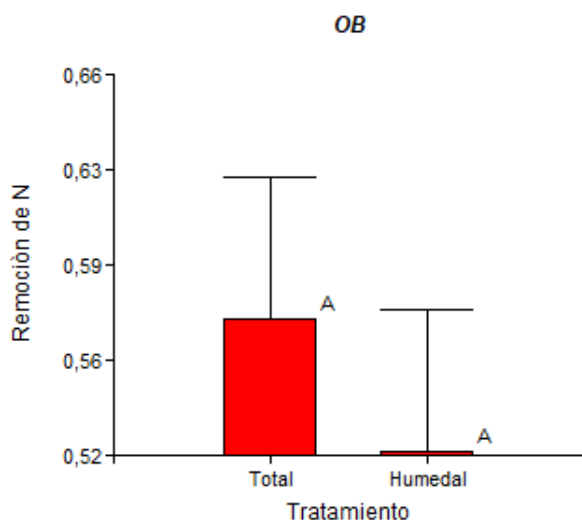
	Sum Sq	Mean Sq	NumDF	DenDF	F.value	Pr(>F)
Tratamiento	0,01	0,01	1		3,22	0,1328

LSD Fisher (Alfa=0,05)

Procedimiento de corrección de p-valores: Bonferroni

Tratamiento	PredLin	E.E.	Media	E.E.	
Total	0,57	0,05	0,57	0,05	A
Humedal	0,52	0,05	0,52	0,05	A

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,05$)



- Dosis: Media

Variable dependiente: N_OM

Cuadro de Análisis de la Varianza

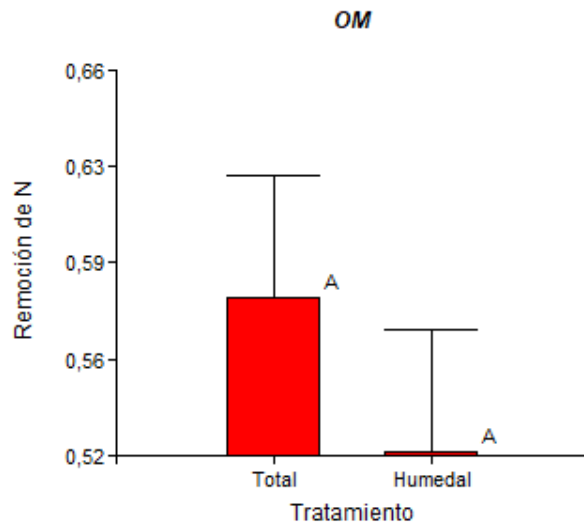
	Sum Sq	Mean Sq	NumDF	DenDF	F.value	Pr(>F)
Tratamiento	0,01	0,01	1		5,61	0,0640

LSD Fisher (Alfa=0,05)

Procedimiento de corrección de p-valores: Bonferroni

Tratamiento	PredLin	E.E.	Media	E.E.	
Total	0,58	0,04	0,58	0,04	A
Humedal	0,52	0,04	0,52	0,04	A

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,05$)



- Dosis: Alta

Variable dependiente: N_OA

Cuadro de Análisis de la Varianza

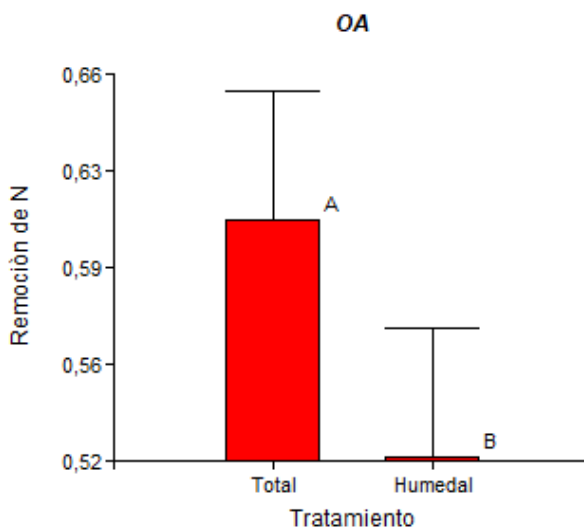
	Sum Sq	Mean Sq	NumDF	DenDF	F.value	Pr(>F)
Tratamiento	0,02	0,02	1		7,21	0,0436

LSD Fisher (Alfa=0,05)

Procedimiento de corrección de p-valores: Bonferroni

Tratamiento	PredLin	E.E.	Media	E.E.	
Total	0,61	0,05	0,61	0,05	A
Humedal	0,52	0,05	0,52	0,05	B

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,05$)



ANÁLISIS ESTADÍSTICO DEL % DE ELIMINACIÓN TOTAL DE CADA FÁRMACO, EVALUANDO EL POSIBLE EFECTO DE LA DOSIS (TRATAMIENTO) Y LAS COVARIABLES (COD, N, RADIACIÓN Y CONSUMO DE PERÓXIDO). (DIFERENCIAS ENTRE RELACIONES HIERRO/PEROXIDO)

FOTOFENTON (% Remoción Total)

• **Fármaco: Diclofenaco**

Cuadro de Análisis de la Varianza

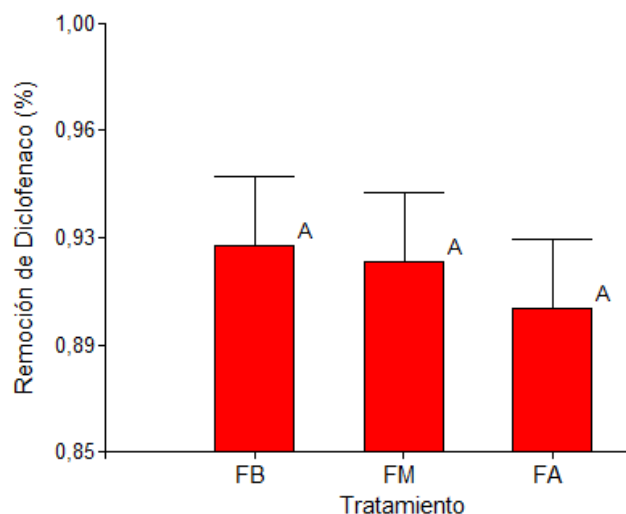
	Sum Sq	Mean Sq	NumDF	DenDF	F.value	Pr(>F)
Trat	6,3E-04	3,2E-04	2		0,96	0,4205
COD	1,3E-03	1,3E-03	1		3,78	0,1864
N	5,1E-04	5,1E-04	1		1,52	0,3424
Rad	1,2E-03	1,2E-03	1		3,50	0,2026
ConPer	7,8E-05	7,8E-05	1		0,23	0,6401

LSD Fisher (Alfa=0,05)

Procedimiento de corrección de p-valores: Bonferroni

Trat	PredLin	E.E.	Media	E.E.	
1FB	0,92	0,02	0,92	0,02	A
2FM	0,92	0,02	0,92	0,02	A
3FA	0,90	0,02	0,90	0,02	A

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,05$)



• **Fármaco: Carbamazepina**

Cuadro de Análisis de la Varianza

	Sum Sq	Mean Sq	NumDF	DenDF	F.value	Pr(>F)
Trat	1,1E-03	5,6E-04	2		0,36	0,7045
COD	6,0E-04	6,0E-04	1		0,39	0,5932
N	5,3E-04	5,3E-04	1		0,34	0,6183
Rad	4,5E-05	4,5E-05	1		0,03	0,8800
ConPer	3,9E-03	3,9E-03	1		2,52	0,1470

LSD Fisher (Alfa=0,05)

Procedimiento de corrección de p-valores: Bonferroni

Trat	PredLin	E.E.	Media	E.E.	
1FB	0,86	0,03	0,86	0,03	A
2FM	0,85	0,03	0,85	0,03	A
3FA	0,85	0,03	0,85	0,03	A

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,05$)

