

**ELIMINACIÓN DE MICROCONTAMINANTES POR LA PLANTA DE POTABILIZACIÓN DE AGUA
DE PUERTO MALLARINO, CALI, COLOMBIA.**

**SANDRA PATRICIA CALVACHE MORALES
ALEJANDRA CHACÓN AGUIRRE**



**UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA DE LOS RECURSOS NATURALES Y DEL AMBIENTE
INGENIERÍA SANITARIA Y AMBIENTAL
SANTIAGO DE CALI
2017**

**ELIMINACIÓN DE MICROCONTAMINANTES POR LA PLANTA DE POTABILIZACIÓN DE
PUERTO MALLARINO, CALI, COLOMBIA.**

**SANDRA PATRICIA CALVACHE MORALES
ALEJANDRA CHACÓN AGUIRRE**

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar
por el título de Ingeniera Sanitaria y Ambiental**

Director

PhD. CARLOS ARTURO MADERA PARRA

Codirector

M. Sc. ANDRÉS FERNANDO TORO VÉLEZ



**UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA DE LOS RECURSOS NATURALES Y DEL AMBIENTE
INGENIERÍA SANITARIA Y AMBIENTAL
SANTIAGO DE CALI
2017**

NOTA DE ACEPTACIÓN:

Ing. CARLOS ARTURO MADERA PARRA, Ms, Ph.D
Director de Trabajo de grado

Ing. ANDRÉS FERNANDO TORO VÉLEZ, M.Sc
Codirector de Trabajo de grado

Firma del Jurado

Firma del Jurado

Santiago de Cali, marzo del 2017

DEDICATORIA

*A Dios todo poderoso, quien guía nuestros
caminos y nos fortalece.
A nuestras familias, por su apoyo
incondicional y sus palabras de
aliento.*

Sandra y Alejandra

AGRADECIMIENTOS

Al profesor Carlos Arturo Madera Parra, director del trabajo de grado, por sus valiosas enseñanzas, colaboración, dedicación y apoyo incondicionales durante la investigación.

Al Ingeniero Andrés Fernando Toro Vélez, codirector de tesis, por su valiosa orientación, colaboración y apoyo incondicionales durante la investigación.

A la Universidad del Valle y COLCIENCIAS por facilitar información, espacios y financiación, necesarios para el desarrollo de esta investigación.

A las Empresas Municipales de Cali (EMCALI), por su colaboración con respecto a información necesaria en la investigación, así como por la autorización de las visitas y muestreos en la Planta de Potabilización de Puerto Mallarino.

A nuestros compañeros del grupo de investigación, por sus importantes aportes y colaboración durante la ejecución de la investigación.

A nuestras familias por su apoyo, comprensión y palabras de aliento, durante el desarrollo de nuestras carreras y de la investigación.

A los funcionarios y docentes del programa de pregrado en Ingeniería Sanitaria y Ambiental y a todos aquellos que de alguna manera u otra contribuyeron a la realización de este estudio.

TABLA DE CONTENIDO

LISTA DE TABLAS	viii
LISTA DE FIGURAS.....	viii
LISTA DE ANEXOS.....	ix
RESUMEN	x
INTRODUCCION	1
1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	3
2. JUSTIFICACIÓN Y ANTECEDENTES	5
3. OBJETIVOS.....	8
3.1 OBJETIVO GENERAL	8
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	8
4. MARCO TEÓRICO.....	9
4.1 MICROCONTAMINANTES.....	9
4.1.1 Compuestos Farmacéuticos.....	9
4.1.2 Hormonas naturales.....	10
4.1.3 Productos de cuidado personal.....	10
4.1.4 Pesticidas.....	10
4.1.5 Retardantes de llama bromados (BFR)	10
4.2 PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS DE LOS MICROCONTAMINANTES.....	11
4.2.1 Coeficiente de Partición octanol-agua (Kow)	11
4.2.2. Peso molecular (MW)	11
4.2.3. Constante de disociación ácida (Ka)	11
4.3 EFECTOS DE LOS MICROCONTAMINANTES EN LA SALUD HUMANA	12
4.4 ALTERNATIVAS TECNOLÓGICAS PARA LA ELIMINACIÓN DE MICROCONTAMINANTES EN PLANTAS DE POTABILIZACIÓN	13
4.4.1 Tratamientos Físicos.....	14
4.4.2 Tratamiento Físico-Químicos	14
4.5 METODOLOGÍAS DE DETECCIÓN Y DETECCIÓN DE LOS MICROCONTAMINANTES	20
4.5.1 La cromatografía	20
4.5.2 La espectrometría de masas	21
5. METODOLOGÍA	23

5.1	DESCRIPCIÓN DE LA FUENTE HÍDRICA: CALIDAD DEL AGUA DEL RÍO CAUCA.....	23
5.2	DESCRIPCIÓN DEL ÁREA DE ESTUDIO: PTAP PUERTO MALLARINO	25
5.3	DEFINICIÓN DE LOS PUNTOS DE MUESTREO	26
5.4	CÁLCULO DE TIEMPO DE RETENCIÓN Hidráulico Y DE VIAJE DEL AGUA EN LA PTAP DE PUERTO MALLARINO	28
5.5	TOMA Y PROCESAMIENTO DE LAS MUESTRAS PUNTUALES	30
5.6	MUESTREO PRELIMINAR Y SELECCIÓN DE LOS COMPUESTOS A ANALIZAR.....	31
5.7	ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS.....	33
5.8	ESTIMACIÓN DE LA CAPACIDAD DE ELIMINACIÓN DE MICROCONTAMINANTES DE LA PTAP DE PUERTO MALLARINO.....	34
5.9	ESTIMACIÓN DEL RIESGO A LA SALUD HUMANA.	34
6.	RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	36
6.1	ESTIMACIÓN DEL RIESGO A LA SALUD DE LOS MICROCONTAMINANTES HALLADOS EN AGUA POTABLE.....	49
7.	CONCLUSIONES.....	52
8.	RECOMENDACIONES	54
9.	BIBLIOGRAFIA.....	55
	ANEXOS	66

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Especificaciones de los sitios de muestreo en la PTAP Puerto Mallarino	27
Tabla 2. Dimensiones de estructuras y conducciones de la PTAP Puerto Mallarino	28
Tabla 3. Grupos de microcontaminantes analizados en el laboratorio Centro Tecnológico del Agua, TZW en el muestreo preliminar	32
Tabla 4. Propiedades fisicoquímicas de los microcontaminantes	38
Tabla 5. Concentraciones encontradas de los microcontaminantes (µg/L)	39
Tabla 6. Ocurrencia de los microcontaminantes	41
Tabla 7. Eficiencias de eliminación (%) de microcontaminantes por día de muestreo	42
Tabla 8. Concentraciones de los microcontaminantes – Medida de tendencia central	44
Tabla 9. Microcontaminantes a través del tren de tratamiento	45
Tabla 10. Peso corporal promedio e ingesta de agua potable por grupo etario	50
Tabla 11. Valores de ADI de los microcontaminantes	50
Tabla 12. Valores de DWEL y RQ para los microcontaminantes	51

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Mecanismo de neutralización	15
Figura 2. Mecanismo de barrido	16
Figura 3. Fotografía electrónica del carbón activado	18
Figura 4. Recorrido de un microcontaminante hasta el punto de adsorción en el CA	19
Figura 5. Cromatografía líquida	21
Figura 6. Espectrómetro de masas	21
Figura 7. Ubicación de la Bocatoma de la PTAP de Puerto Mallarino	24
Figura 8. Esquema del tratamiento de la PTAP Puerto Mallarino	25
Figura 9. Vista aérea de la PTAP Puerto Mallarino y de los puntos de muestreo	26
Figura 10. Puntos de muestreo en la PTAP Puerto Mallarino	27
Figura 11. Toma y procesamiento de las muestras	30
Figura 12. Comportamiento de los microcontaminantes en el agua cruda del río Cauca	40
Figura 13. Concentración de los microcontaminantes por día de muestreo	43

LISTA DE ANEXOS

ANEXO 1. RESULTADOS DEL MUESTREO PRELIMINAR REALIZADO EL 16 DE SEPTIEMBRE DEL 2015.....	66
ANEXO 2 TABLAS DE LA CONCENTRACIÓN Y LOS PARÁMETROS ESTADÍSTICOS DE LOS MICROCONTAMINANTES.....	67
ANEXO 3. PROPIEDADES FISICOQUIMICAS DE LOS MICROCONATAMINANTES	74
ANEXO 4. DOSIS DE LOS REACTIVOS USADOS EN LA PTAP PUERTO MALLARINO	75
ANEXO 5. PARÁMETROS MEDIDOS EN LAS MUESTRAS.....	75
ANEXO 6. CURVAS COLOMBIANAS DE CRECIMIENTO PARA MUJERES	76
ANEXO 7. CURVAS COLOMBIANAS PARA HOMBRES	78

RESUMEN

Las actividades antropogénicas favorecen la presencia de compuestos microcontaminantes en cuerpos de agua superficiales, lo que puede representar un riesgo para el ecosistema acuático y para la salud humana, considerando que estos cuerpos receptores son usados como fuentes de abastecimiento humano y muchas de las plantas de potabilización convencionales no están diseñadas para eliminarlos. Con el fin de determinar el nivel de eliminación de algunos de estos microcontaminantes en la Planta de Tratamiento de Agua Potable (PTAP) de Puerto Mallarino que abastece aproximadamente el 60% de la población de la cabecera urbana de Santiago de Cali, durante cinco días consecutivos se realizaron muestreos puntuales en cuatro sitios diferentes del proceso de potabilización. La primera muestra se tomó en la bocatoma, donde se capta agua del río Cauca (agua cruda). La siguiente muestra se tomó a la salida de uno de los desarenadores, en este punto ya se ha aplicado Carbón Activado en Polvo (CAP) al agua con la intención de reducir el contenido de materia orgánica, la tercera muestra se tomó a la salida de uno de los reactores de manto de lodo, donde el agua ha pasado por los procesos de precloración, coagulación, floculación y sedimentación, además de la adsorción con carbón activado. La última muestra, que fue tomada de un grifo de la estación de investigación de Cinara, corresponde a agua potabilizada, que ha pasado por los procesos mencionados y adicionalmente por cloración intermedia, filtración, poscloración y estabilización. Para todas las muestras se determinó in situ, los parámetros de pH y temperatura y adicionalmente para las muestras tomadas del reactor y de la red de abastecimiento se determinó el contenido de cloro libre. Adicionalmente, las muestras correspondientes a bocatoma, desarenador y reactor se pasaron a través de un filtro de 2,5 micras y una vez filtradas, todas las muestras fueron refrigeradas y posteriormente enviadas a Alemania donde fueron analizadas por el Laboratorio *Water Technology Center*- TZW para la identificación de compuestos farmacéuticos y disruptores endocrinos (EDC). De acuerdo a dichos análisis, en las muestras de agua cruda se detectaron siete microcontaminantes (10,11-dihidro-10,11-dihidroxicarbamazepina (CBZ-diol), Gemfibrozil, Naproxeno, Sulfametoxazol, Estrona, 4-iso-Nonilfenol y Bisfenol A (BPA)) en concentraciones inferiores a $1 \mu\text{g L}^{-1}$, de los cuales en la primera etapa solo el Bisfenol A logró ser reducido mediante el tratamiento con carbón activado, mientras que la adsorción con carbón activado, precloración, coagulación, floculación y sedimentación lograron disminuir la concentración de CBZ-diol, Gemfibrozil, Naproxeno, Sulfametoxazol y Estrona por debajo de los límites de detección. En el agua potabilizada solo se identificaron CBZ-diol y BPA en concentraciones que aparentemente no representan un potencial riesgo para la salud humana.

Palabras claves: microcontaminantes, potabilización, riesgo a la salud humana, farmacéuticos, disruptores endocrinos.

INTRODUCCION

Santiago de Cali, es un municipio ubicado en el suroccidente colombiano y es la capital del Departamento del Valle del Cauca. De acuerdo con el Departamento Administrativo de Planeación Municipal en el 2016 contaba con una población de 2'394.925 habitantes. Aproximadamente el 80% de la población que habita en la zona urbana tiene como fuente de abastecimiento el Río Cauca, cuyas aguas son tratadas en las plantas de potabilización Río Cauca y Puerto Mallarino, de estas dos, la última es responsable de suministrar el 60% del agua potable de Cali (Emcali, 2016).

El Río Cauca es el segundo río más importante de Colombia después del Magdalena y en Santiago de Cali constituye la principal fuente hídrica; sin embargo, en su recorrido recibe agua de escorrentía agrícola, agua residual doméstica e industrial, así como el agua del Canal Sur, lo que afecta la calidad de su agua y su ecosistema acuático asociado (Sandoval y Ramírez, 2007). Diferentes autores han encontrado que las descargas de agua residual no tratadas y los efluentes de plantas de tratamiento de agua residual, entre otros, son fuentes de microcontaminantes, sustancias de diverso origen que incluyen compuestos farmacéuticos, ingredientes de productos de cuidado personal, pesticidas, ftalatos, entre otros, que están siendo encontradas en las fuentes hídricas superficiales y subterráneas en concentraciones de nanogramos o microgramos por litro (ng/L o mg/L) (Adams *et al*, 2002; Westerhoff *et al*, 2005, Bolong *et al*, 2009; Mailler *et al*, 2016, La Farre *et al*, 2008).

Diversas investigaciones señalan que algunos microcontaminantes afectan la salud de animales y posiblemente la de los seres humanos (Fent *et al*, 2006, Kabir *et al*, 2015). Por ejemplo, se ha encontrado que el 17- α etinilestradiol (Touraud *et al*, 2011), el Diclofenaco (Fent *et al*, 2006) y el BPA (Bloom *et al*, 2011) pueden afectar la reproducción, generar daños renales y hepáticos en animales. Así mismo, un estudio epidemiológico realizado con mujeres sometidas a inseminación artificial, reveló que altas concentraciones de BPA en sangre estaban asociadas con la disminución del éxito del proceso de implantación del óvulo en el endometrio (Bloom *et al*, 2011).

De igual manera, se pueden encontrar en la literatura numerosos estudios sobre la eliminación de los microcontaminantes en las plantas de potabilización, mediante la aplicación de diferentes tecnologías, como son el uso del carbón activado (Adams *et al*, 2002, Mestre *et al* 2007), cloro u ozono (Stackelberg *et al*, 2007, Westerhoff *et al*, 2005), coagulación y floculación (Mckie *et al*, 2016 , Westerhoff *et al*, 2005, Ternes *et al*, 2002), Biofiltración (Mckie *et al*, 2016), nanotubos de carbono (Jung *et al*, 2015), filtración (Nakada *et al*, 2007), entre otros. Sin embargo, las eficiencias de eliminación alcanzadas en estas investigaciones dependen de múltiples factores como la calidad y características del agua cruda, la operación de los procesos de tratamiento y las propiedades fisicoquímicas de los compuestos microcontaminantes (Stackelberg *et al*, 2007), variando en un rango de eficiencia de eliminación de 10 a 100%, como se evidencia en los estudios presentados en el capítulo de los antecedentes.

Por otro lado, se realizó un muestreo puntual preliminar en el Río Cauca y se logró comprobar la presencia de microcontaminantes de diferente origen, lo cual, sumado al posible efecto en la salud humana de estas sustancias motivó a la realización de este estudio exploratorio, en el cual se analiza el destino de estos compuestos en la PTAP Puerto Mallarino, Cali, Colombia y el posible riesgo a la salud humana por la presencia de los compuestos resistentes al tratamiento de potabilización.

Se realizaron muestreos puntuales en cuatro etapas del tratamiento durante una semana. Los puntos seleccionados para tomar las muestras fueron la bocatoma, la salida del desarenador, la salida del reactor manto de lodos y la estación Cinara. Las muestras se recolectaron teniendo en cuenta el tiempo de retención hidráulico en cada estructura y los tiempos de viaje del agua. En el punto uno, se identificaron los compuestos presentes en el agua cruda, en el punto dos, se analizó el efecto del carbón activado, en el punto tres, el efecto conjunto del carbón activado, la precloración, la coagulación y floculación y finalmente, en el cuarto punto, que consistía a agua potabilizada se analizó el efecto de la cloración intermedia, filtración y poscloración.

Los resultados evidenciaron la presencia de siete microcontaminantes, cinco de origen farmacéutico CBZ-diol, Gemfibrozil, Naproxeno, Sulfametoxazol y Estrona (cuyo origen puede ser también natural) y dos nonilfenoles, el 4-iso-Nonilfenol y el BPA. La eliminación de estos compuestos durante la primera etapa, donde se emplea solo carbón activado fue la etapa menos efectiva, comparada con la tercera que permitió la reducción de la concentración de cinco de los compuestos por debajo de los límites de detección, mientras que, en el agua potabilizada solamente se identificaron los compuestos CBZ-diol y BPA en unos rangos de concentraciones de (0.010-0.072 µg/L) y (0.012-0.100 µg/L) respectivamente. Adicionalmente, se estimó el posible riesgo a la salud humana de cada uno de los microcontaminantes resistentes al tratamiento, a través del coeficiente de riesgo "RQ", el cual puede tener un valor inferior, igual o superior a 1, y equivale al cociente entre la concentración del compuesto en la muestra y el nivel equivalente en agua potable del mismo (DWEL), temas abordados con mayor profundidad en el quinto capítulo. Los RQs inferiores a la unidad, mostraron que a nivel individual el CBZ-diol y el BPA no representan un riesgo para la salud de las personas.

Finalmente, los resultados obtenidos permitieron evidenciar que, aunque el tratamiento convencional empleado en la planta de potabilización de Puerto Mallarino no fue diseñado considerando la eliminación de microcontaminantes, la planta logró disminuir la concentración de cinco de los siete compuestos por debajo del límite de detección a lo largo del tren de tratamiento. Sin embargo, es importante resaltar la necesidad de realizar una investigación más profunda sobre el tema, que permita obtener resultados concluyentes sobre cada una de las operaciones y procesos que se llevan a cabo en la planta y sus respectivas eficiencias y de esta manera poder plantear alternativas de mejoramiento u optimización de la planta para alcanzar eliminaciones más altas de los microcontaminantes.

1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

En las fuentes hídricas superficiales y subterráneas se ha detectado la presencia de microcontaminantes (Adams *et al*, 2002; Westerhoff *et al*, 2005; Bolong *et al*, 2009; Mailler *et al*, 2016), los cuales comprenden una gran variedad de sustancias que incluyen compuestos farmacéuticos, ingredientes de productos de cuidado y aseo personal, pesticidas, entre otros. Estas sustancias de amplio uso cotidiano llegan continuamente a los cuerpos de agua en concentraciones de nanogramos o microgramos por litro, a través de descargas de agua residual y efluentes de plantas de tratamiento de aguas residuales, entre otros (La Farre *et al*, 2008; Bolong *et al*, 2009; Mailler *et al*, 2016). De acuerdo a la literatura, las plantas convencionales de tratamiento de agua residual y de potabilización, no son altamente efectivas en la eliminación de este tipo de compuestos (Ferrari *et al*, 2003).

Algunas investigaciones señalan que ciertos microcontaminantes afectan la salud de animales y seres humanos (Fent *et al*, 2006, Kabir *et al*, 2015). Se ha encontrado que el 17- α etinilestradiol, un anticonceptivo ampliamente utilizado, es un microcontaminante que a bajas concentraciones afecta la reproducción y altera el fenotipo de los peces zebra; no obstante, se desconoce con precisión los efectos de dicho compuesto en seres humanos cuando están expuestos a bajas concentraciones (Touraud *et al*, 2011). Otro ejemplo es el diclofenaco, un compuesto farmacéutico analgésico que a bajas concentraciones puede provocar daños renales en peces, y en los seres humanos puede afectar el hígado mediante procesos inflamatorios y degenerativos (Fent *et al*, 2006). Los compuestos perfluorinados (PFC), utilizados en detergentes, disolventes, la industria del teflón para utensilios de cocina, el velcro, como retardantes de llama en muebles o alfombras, y también en algunos tipos de envoltorios y envases, están asociados al desarrollo de adenomas en hígado y páncreas en roedores; sin embargo, son escasos los datos sobre el potencial carcinogénico en humanos (Lei *et al*, 2015). Se ha encontrado que el Bisfenol A (BPA), un aditivo de los productos plásticos, afecta hígado, riñones, intestinos, próstata, y el aparato reproductor masculino en roedores. En los seres humanos, estudios epidemiológicos han descubierto una relación entre altas concentraciones de BPA en sangre y deficiencias en el proceso de implantación durante la fecundación in vitro (Bloom *et al*, 2011). A pesar de las investigaciones existentes, se mantiene la incertidumbre en la determinación del riesgo de los microcontaminantes sobre la salud humana (Touraud *et al*, 2011).

En Santiago de Cali, mediante un muestreo exploratorio previo se ha comprobado la presencia de microcontaminantes analgésicos, antibióticos y disruptores endocrinos en el agua del río Cauca, el cual en su recorrido desde Salvajina hasta la estación de monitoreo de calidad de agua de Juanchito recibe vertimientos agrícolas, domésticos e industriales, así como el agua del Canal Sur, lo que afecta la calidad de su agua y los ecosistemas acuáticos que sustenta (Sandoval y Ramírez, 2007).

El río Cauca es considerando la segunda arteria fluvial de Colombia, actualmente abastece al 80% de los habitantes de la ciudad Santiago de Cali a través de las plantas de potabilización Río Cauca y Puerto Mallarino, siendo la última la más importante con un caudal promedio de tratamiento de 5,4 m³/s, pero con una capacidad máxima de 6,6 m³/s, es la encargada del abastecimiento del 60% de la población, lo que corresponde a 1'436.955 habitantes (Emcali, 2016).

Sumado a esto, la legislación mundial entorno a los microcontaminantes está en etapa de construcción. Por ejemplo, en la Unión Europea, el Parlamento y el Consejo Europeo promulgaron la

directiva 2013/30/UE, donde se estableció una lista de sustancias prioritarias que representan un riesgo para el ambiente y los seres humanos. Actualmente la lista consta de 45 sustancias entre las que se encuentran principalmente pesticidas, hidrocarburos aromáticos, metales, y aditivos industriales y del plástico (Parlamento y consejo europeo, 2013), para las cuales se ha establecido unas normas de calidad ambiental (NCA) con base en la información científica y técnica disponible. No obstante, para aquellas sustancias con posibles efectos nocivos que requieren de una mayor investigación no se han establecido NCA, pero se ha incluido a una lista de observación, que consta de 10 sustancias o grupo de sustancias entre las que se encuentran hormonas esteroideas como el 17 β -Estradiol (E2) y Estrona (E1), estrógenos sintéticos anticonceptivos como el 17- α -Etilestradiol (EE2), Diclofenaco, antibióticos macrólidos como la Eritromicina, 4-metoxicinamato de 2-etilhexilo ingrediente activo de los filtros solares, entre otros (Comisión Europea, 2015). Sin embargo, son muchos los microcontaminantes que aún están por fuera de esta directiva.

En el caso de Colombia existen vacíos en la reglamentación y regulación de los microcontaminantes. Por ejemplo, la Resolución 2115/2007 que establece los parámetros de calidad del agua para consumo humano, reglamenta explícitamente las concentraciones límite permitidas de metales, trihalometanos, hidrocarburos aromáticos poli cíclicos y pesticidas, dejando por fuera importantes microcontaminantes como los compuestos farmacéuticos, hormonas, entre otros.

Cabe resaltar que, en dicha norma, en el capítulo II, artículo 8, se establecen unas concentraciones máximas admisibles que varían entre 0,0001 a 0,01 mg/L, con base en la dosis letal 50 (DL50) para aquellas sustancias naturales o sintéticas sobre las que se considere necesario aplicar normas de prevención; sin embargo, no se especifican qué tipos de bioensayos deben realizarse. Con respecto a las aguas residuales, la Resolución 0631/2015 que establece los valores máximos permisibles en los vertimientos de agua puntuales a cuerpos de agua superficiales y al alcantarillado público, solo se regulan plaguicidas, hidrocarburos, fenoles y metales, excluyendo microcontaminantes como los compuestos farmacéuticos, entre otros.

Por lo tanto, dada la presencia de microcontaminantes en las aguas del Río Cauca, la importancia que reviste este problema para salud humana y la ausencia de normas claras frente a concentraciones máximas permitidas, resulta oportuno realizar una investigación exploratoria, con el objeto de evaluar si en la PTAP de Puerto Mallarino, Cali, Colombia, el tratamiento convencional está contribuyendo en la eliminación o disminución de la concentración de estos microcontaminantes, teniendo en cuenta que esta es la planta de potabilización con mayor cobertura de la ciudad Santiago de Cali.

2. JUSTIFICACIÓN Y ANTECEDENTES

Diversas investigaciones han reportado la presencia alrededor del mundo de microcontaminantes en los afluentes y efluentes de las plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR) y en menores concentraciones en los cuerpos de agua superficiales, en el agua subterránea e incluso en el agua potable (Adams *et al*, 2002; Westerhoff *et al*, 2005; Bolong *et al*, 2009; Mailler *et al*, 2016).

Microcontaminantes tales como los Perfluorooctanos, la Carbamazepina (La Farre *et al*, 2008), 17 β -estradiol, 17 α -etinilestradiol, Acetaminofén, Ácido Acetilsalicílico, Bisfenol A (Sodré *et al*, 2007), Cefalosporina, Trimetropin, Amoxicilina, Ampicilina, Ciprofloxacina (Sodré *et al*, 2010), Diclofenaco, Triclosan, Naproxeno, Gemfibrozil y Nonilfenol entre otros (Félix-Cañedo *et al*, 2013), han sido reportados tanto en Europa y Norteamérica, como en países latinoamericanos en concentraciones de nanogramos a microgramos por litro.

La normatividad en torno a estos compuestos es incipiente. Sin embargo, con el tiempo, han generado una creciente preocupación en los organismos de protección de la salud y medioambiente, así como, en la comunidad científica, debido a que algunas investigaciones han señalado posibles efectos negativos sobre los organismos y ambientes acuáticos (Barceló y de Alda, 2008). LaFarre *et al* (2008) indicaron que algunos de estos compuestos son tóxicos, bioacumulables y persistentes debido a su estabilidad. Así mismo, Ferrari *et al* (2003) reportaron efectos agudos y crónicos en bacterias, rotíferos, crustáceos, algas y peces expuestos a concentraciones de microgramos por litro de Carbamazepina, microcontaminante comúnmente encontrado en efluentes de plantas de tratamiento de agua residual municipal.

Debido a los posibles efectos nocivos de los microcontaminantes sobre la salud de organismos acuáticos y personas, se han estudiado mecanismos de eliminación de estos compuestos. Adams *et al* (2002) pusieron a prueba la efectividad del carbón activado en polvo (CAP) como complemento al tratamiento convencional de potabilización, para eliminar siete antibióticos encontrados en fuentes de agua. El estudio se realizó con muestras de agua del río Missouri y otras preparadas con agua desionizada en el laboratorio. El porcentaje de eliminación con una dosis de 10 mg/L de CAP para las muestras de agua superficial osciló entre 49 y 73%, mientras que para las de agua sintética fluctuó entre 57 y 97%; al aumentar la dosis a 20 mg/L se lograron rangos de eficiencias del 65 a 100% y del 81 a 98%, respectivamente. Los resultados arrojados muestran que la adsorción con CAP es un proceso viable para eliminar fármacos en plantas de agua potable.

Ternes *et al*, (2002) evaluaron a escala de laboratorio, la eliminación de tres productos farmacéuticos a través de diversos tratamientos de potabilización del agua. Encontrando que la coagulación y floculación con cloruro de sodio no resultaba efectiva para eliminar los compuestos seleccionados, mientras que la aplicación de 0,5 mg/L de ozono redujo la concentración del Diclofenaco y Carbamazepina por encima del 90% y del Bezafibrato en un 50%. La filtración con carbón activado granular, por su parte, resultó ser muy efectiva para eliminar los microcontaminantes.

Pinkston y Sedlak (2004), realizaron una investigación a escala de laboratorio, donde se evaluó la capacidad del cloro para eliminar diez compuestos farmacéuticos. Se prepararon muestras sintéticas compuestas por los fármacos, agua destilada, y una solución buffer. El hipoclorito de sodio (NaOCl),

fue aplicado con una concentración de 30 veces mayor a la de los medicamentos. El experimento realizado a 23 °C y en un rango de pH (5-10), encontró que la Indometacina, Acetaminofén, y Propranolol fueron transformados significativamente por el cloro libre en todos los valores de pH evaluados, el Naproxeno y el Gemfibrozil solo a pH inferiores a 8, mientras que Atenolol, Nadolol, Ketoprofeno, e Ibuprofeno reaccionaron muy lentamente por lo que su eliminación no fue significativa.

Gallard *et al* (2004) evaluaron la eliminación de BPA mediante la cloración. Para ello, se preparó una solución sintética compuesta por agua, materia orgánica, el microcontaminante y una solución buffer, la cual se dejó reaccionar con cloro en dosis de 0,5-1,0 mg/L, durante un periodo de 24 horas, a un pH neutro. Los resultados mostraron que el BPA desapareció completamente durante las 4 primeras horas y paulatinamente se formaron subproductos que permanecieron en solución durante 10-20 horas.

Westerhoff *et al* (2005) estudiaron la eliminación de diferentes microcontaminantes (Disruptores Endocrinos (EDC) y productos del cuidado personal (PCP)) a escala de laboratorio simulando procesos individuales de tratamiento de agua potable. El tratamiento llevado a cabo utilizando sulfato de aluminio, cloruro férrico y ablandamiento con cal, solo se logró disminuir menos del 25% de los compuestos analizados. En esta etapa los compuestos hidrofóbicos presentaron los mejores resultados de eliminación, lo que sugiere que la hidrofobicidad puede ser un indicador de potencial de eliminación. El tratamiento con carbón activado en polvo con una dosis de 5 mg/L y 4 h de tiempo de contacto resultó en la reducción de casi todos los microcontaminantes estudiados en un rango de eficiencia de 10 a 98%. Por otro lado, la oxidación con cloro u ozono por separado disminuyó la concentración inicial de EDC y PCP entre el 10 y el 90%, probablemente se transformaron en subproductos de oxidación.

Por otro lado, Mestre *et al* (2007), realizaron experimentos a escala de laboratorio, donde evaluaron la eficiencia con la que el carbón activado en polvo (preparado a partir de residuos de corcho) elimina Ibuprofeno. La eficiencia de eliminación fue superior al 95% a una temperatura de 30 °C y un pH óptimo entre 2 y 4 unidades.

Stackelberg *et al* (2007) evaluaron la eficiencia de eliminación de 32 compuestos farmacéuticos y otros compuestos orgánicos en una planta de tratamiento de agua potable convencional, mediante muestreos compuestos del agua y de los sedimentos durante tres semanas en diferentes puntos del tratamiento; lo que permitió concluir que la filtración con carbón activado granular reportó el mayor porcentaje de eliminación de estos compuestos (53%), seguido por la desinfección con cloro (32%) y la coagulación-floculación y sedimentación con un 15%. De los compuestos detectados en el agua cruda, solo 16 fueron eliminados o degradados totalmente, la Carbamazepina y el DEET (principio activo de repelentes de insectos) fueron detectados en todas las muestras de agua potable y los compuestos con menor porcentaje de eliminación fueron el Alcanfor y el DEET con valores de 25 y 35 % respectivamente.

Chen *et al*, (2013) estudiaron la eliminación de Nonilfenol a través de métodos convencionales en el tratamiento de potabilización, los resultados mostraron que la coagulación convencional y la filtración rápida fueron los procesos menos efectivos en la reducción del compuesto en agua. Sin embargo, la cloración arrojó eficiencias entre el 60 y 90%, la mayor eficacia del tratamiento se observó cuando la concentración del Nonilfenol en la fuente de agua fue alta.

Mckie *et al* (2016) estudió la eliminación de microcontaminantes mediante tratamiento convencional de agua potable y biofiltración. El agua tomada provenía de dos fuentes, el río Ontonabee y el lago Ontario. Los nueve compuestos analizados fueron Acetaminofén, Estrona, Gemfibrozil, Ketoprofeno, Pentoxifilina, Ácido Clofibrico, Naproxeno, Diclofenaco y Carbamazepina. La clarificación (agua sedimentada) y la biofiltración de agua del río Otonabee, ya sea solas o en combinación, lograron la reducción de todas las concentraciones de compuestos farmacéuticos al menos un 37%. En el caso del lago Ontario, se examinaron 2 dosis diferentes (0.2 mg/L y 0.8 mg/L) de coagulante (hidroxicloruro de Aluminio- PACl) y un control (sin coagulante). El aumento de la dosis mejoró la eliminación de los microcontaminantes en estudio. En el biofiltro sin coagulante (control) el promedio de eliminación fue del 39%, el biofiltro con adición de 0,2 mg/L PACl el promedio fue de 45% y para el biofiltro con 0,8 mg/L PACl fue de 70%, donde 8 de los nueve compuestos evaluado fueron reducidos por encima del 50%

Teniendo en cuenta estos antecedentes y debido a que aproximadamente un 80% de la ciudad de Santiago de Cali se abastece del agua del río Cauca, cuerpo superficial que está siendo afectado de manera directa e indirecta por vertimientos de aguas residuales y la escorrentía de cultivos agrícolas (Sandoval y Ramírez, 2007), este trabajo, que se desarrolló en el marco del proyecto de investigación “Monitoreo de disruptores endocrinos en el ciclo urbano del agua en las ciudades de Cali y Bogotá: implicaciones y mecanismos de control” aprobado y financiado por Colciencias mediante el contrato No FP 44842-163-2015, realizó un estudio de carácter exploratorio en torno a la efectividad de eliminación de microcontaminantes, en la planta de tratamiento convencional de agua potable de Puerto Mallarino, en la cual se lleva a cabo aplicación de carbón activado, precloración, coagulación-floculación, clarificación, cloración intermedia, filtración y desinfección con cloro. Procesos que de acuerdo a los resultados de la literatura contribuyen en la disminución de estos compuestos microcontaminantes

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GENERAL

Identificar de manera exploratoria el desempeño de la planta de tratamiento de agua potable de Puerto Mallarino, Cali, Colombia, en la eliminación de microcontaminantes y estimar el posible riesgo a la salud humana por la presencia de los compuestos en el agua potable.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar la ocurrencia y concentración de microcontaminantes en diferentes etapas del proceso de potabilización en la planta de tratamiento de agua potable de Puerto Mallarino, Cali, Colombia
- Estimar la capacidad de eliminación de microcontaminantes en la Planta de potabilización de Puerto Mallarino.
- Evaluar el posible riesgo a la salud humana de los microcontaminantes encontrados en el agua potable.

4. MARCO TEÓRICO

4.1 MICROCONTAMINANTES

Se denomina microcontaminantes a un amplio grupo de sustancias químicas detectadas de manera persistente en concentraciones de nanogramos-microgramos por litro, tanto en cuerpos hídricos superficiales, como en el agua subterránea (Noutsopoulos et al, 2015). Entre estos se encuentran compuestos farmacéuticos, hormonas, principios activos de productos cosméticos y de cuidado personal, productos de limpieza, aditivos industriales, plastificantes y pesticidas, entre otros. (Acero et al, 2013; Barceló y de Alda, 2008; Stackelberg et al, 2007).

Se ha comprobado que los microcontaminantes tienen efectos nocivos sobre los organismos acuáticos, por otra parte, hay estudios que señalan que podrían afectar negativamente la salud de los seres humanos (Alexander et al, 2012). A este grupo de sustancias también se les conoce como contaminantes emergentes debido a que una gran proporción de ellos no están regulados o están en proceso de regulación (Acero et al, 2013).

Algunos microcontaminantes pueden tener efectos endocrinos, es decir, que afectan la síntesis, secreción, transporte, acción o eliminación de hormonas en el cuerpo, perjudicando así, la homeostasis, reproducción, desarrollo y comportamiento de los organismos (Jung et al, 2015). Estos compuestos se denominan disruptores endocrinos (EDC) (Kim et al, 2007). Un reconocido ejemplo de EDC es el Bisfenol A (BPA), compuesto sintético de amplio uso, empleado en la producción de plásticos (Kass et al, 2015), que actúa como antagonista del receptor de andrógenos (Lee et al, 2003), lo que está a su vez relacionado con la disfunción del aparato reproductivo masculino (Skakkebaek et al, 2001). Hay evidencia científica que señala que la farmacocinética del BPA es muy similar en organismos tan diferentes como los roedores y los primates (Taylor et al, 2011). A continuación, se nombran y definen los grupos de microcontaminantes más comunes.

4.1.1 Compuestos Farmacéuticos

Los compuestos farmacéuticos y sus metabolitos, pueden llegar a los cuerpos de agua superficiales por medio del agua residual municipal, hospitalaria y de la industria farmacéutica, así como, a través de las deposiciones de animales sobre los cuerpos de agua o sobre el suelo. Este grupo está conformado por moléculas complejas que varían significativamente en masa molecular, composición, estructura, funcionalidad y solubilidad en el agua (Rivera et al, 2013).

Las clases de compuestos farmacéuticos detectadas con mayor frecuencia en los cuerpos de agua superficiales son los analgésicos, antiinflamatorios, antibióticos, psiquiátricos, reguladores de lípidos, beta-bloqueadores y hormonas sintéticas (Rivera et al, 2013). Por ejemplo, algunos estudios señalan que medicamentos como Eritromicina, Naproxeno y Sulfametoxazol pueden persistir en el ambiente acuático alrededor de un año, mientras que otros como el Ácido Clofibrato, pueden persistir por varios años (Rivera et al, 2013); adicionalmente, estudios recientes han hallado Estrona, Estradiol, Estriol, y

Etinilestradiol en efluentes de plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR) y en aguas superficiales, a los que se les ha atribuido un efecto estrogénico (Virkutyte *et al*, 2010).

4.1.2 Hormonas naturales

Son moléculas emitidas de manera natural por los organismos que tienen la función de controlar los sistemas endocrino e inmunológico. Las principales clases de hormonas son los estrógenos u hormonas sexuales femeninas (Estrona, Estradiol y Estriol), los andrógenos u hormonas sexuales masculinas (Testosterona y Androstenediona), progestágenos como la progesterona, y los corticoides como el cortisol (Virkutyte *et al*, 2010).

4.1.3 Productos de cuidado personal

Son todos aquellos productos destinados a la belleza, cuidado e higiene personal. Contienen concentraciones significativas de compuestos orgánicos sintéticos como desinfectantes antimicrobianos (Triclosán, Triclocarban), preservativos (Metilparabeno, Etilparabeno), bloqueadores solares (Benzofenona), entre otros. Estos compuestos que son descargados al agua residual, sobrepasan las barreras de tratamiento de las PTARs, debido a que no han sido diseñadas para eliminarlos, por lo que se han detectado en los ambientes acuáticos (Virkutyte *et al*, 2010).

4.1.4 Pesticidas

Es una sustancia empleada para prevenir, repeler o destruir cualquier plaga (insectos, ratones, bacterias, hongos), así como para controlar el crecimiento de las plantas (defoliación) y estabilizar el nitrógeno de los cultivos (Environmental Protection Agency, 2016). La presencia de pesticidas en el agua como Atrazina y Diuron, ha despertado gran interés debido al impacto negativo sobre los ecosistemas generado por sus características de toxicidad, persistencia y potencial bioacumulación. Adicionalmente, se ha encontrado que la Atrazina actúa como disruptor endocrino (Sánchez *et al*, 2013).

4.1.5 Retardantes de llama bromados (BFR)

Son compuestos que se añaden a diversos materiales con el fin de reducir el riesgo de incendio (Ortuño *et al*, 2011). Se encuentran en muebles, plásticos, pinturas, aparatos electrónicos, entre otros. La preocupación sobre estos compuestos radica en su ubicuidad, persistencia y posibles efectos como neurotoxicidad, cáncer y disrupción endocrina (Barceló y de Alda, 2008).

4.2 PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE LOS MICROCONTAMINANTES

4.2.1 Coeficiente de Partición octanol-agua (Kow)

Es un valor es empleado para medir la hidrofobicidad de una sustancia (Figueroa y Dávila, 2004). Se determina con base en un experimento donde se añade la sustancia a una mezcla bifásica conformada por agua y n-octanol, dos disolventes inmiscibles. De manera que, Kow equivale al cociente de las concentraciones de la sustancia en los disolventes. Es importante resaltar que, el n-octanol, es un compuesto orgánico que simula el material lipídico de la biota y el material orgánico de los sedimentos (Figueroa y Dávila, 2004).

Normalmente, el coeficiente de partición se presenta en forma logarítmica (log Kow), debido a que el rango de valores que puede tomar es muy alto. El Kow se calcula mediante la ecuación 1 y el Log Kow a través de la ecuación 2. A mayor valor de Log Kow, mayor hidrofobicidad del compuesto (Connel,1989).

$$K_{ow} = K_{octanol/agua} = \frac{[soluta]_{octanol}}{[soluta]_{agua}}$$

Ecuación 1

$$\text{Log}K_{ow} = \text{Log} \left(\frac{[soluta]_{octanol}}{[soluta]_{agua}} \right)$$

Ecuación 2

4.2.2. Peso molecular (MW)

Sinónimo de Masa Molecular. Corresponde a la sumatoria de la masa atómica de todos los átomos que conforman una molécula. Al igual que el peso atómico se mide en unidades Dalton (Da) (Umland y Bellama, 2000).

4.2.3. Constante de disociación ácida (Ka)

Es la constante de equilibrio de una reacción conocida como “de disociación”. Se define como el cociente entre el producto de las concentraciones de la base conjugada y el ion hidrógeno, y la concentración del ácido en solución, como se muestra en la ecuación 3. Este valor permite conocer que tanto se disocia el ácido en solución, un Ka más alto indica una mayor tendencia a la disociación (Umland y Bellama, 2000).

$$K_a = \frac{[A^-] * [H^+]}{[HA]}$$

Ecuación 3

Debido a que Ka puede abarcar un rango muy amplio de valores, se suele emplear el logaritmo negativo de este valor, denominado pKa (Umland y Bellama, 2000). La ecuación 4, muestra cómo se

calcula. Un pKa bajo está relacionado con un Ka alto y, por consiguiente, con una fuerte tendencia a la disociación.

$$pK_a = -\log(K_a) = -\log\left(\frac{[A^-] * [H^+]}{[HA]}\right)$$

Ecuación 4

4.3 EFECTOS DE LOS MICROCONTAMINANTES EN LA SALUD HUMANA

Los microcontaminantes presentes en el agua superficial y potable pueden representar un riesgo para la salud de las personas debido a que, están expuestas de manera constante mediante el consumo de agua, la ingesta de alimentos que han sido irrigados con agua cruda y el consumo de animales acuáticos (Schug y Birnbaum, 2014; Etchepare y Van der Hoek, 2015). Sin embargo, el potencial efecto nocivo de estos compuestos depende de múltiples factores, tales como su concentración en el agua, el grado de exposición de las personas, la edad y situación de salud de los individuos expuestos (Touraud *et al*, 2011).

Los estudios realizados hasta la fecha entorno a sus efectos negativos tanto en los animales acuáticos como en la salud humana, a pesar de ser una valiosa fuente de información, presentan importantes limitaciones.

Por ejemplo, referente a los animales acuáticos, la mayoría de los experimentos se han realizado con concentraciones muy superiores a las que se encuentran en el ambiente acuático y el agua potable; los tiempos de exposición empleados son inferiores a los que se presentan en el entorno natural; además, se ha evaluado el efecto de estos compuestos como entes aislados, escenario que no corresponde a la realidad de los ambientes acuáticos, donde el efecto combinado de los compuestos podría ser sinérgico (Boxall *et al*, 2012; Naidu *et al*, 2016).

Por otra parte, conforme al enfoque de este estudio, se exponen algunos de los efectos sobre la salud humana del BPA y los compuestos farmacéuticos. En el caso del BPA, que se ha detectado en sangre (Ikezuki *et al*, 2002), orina (Lang *et al*, 2008), semen (Inoue *et al*, 2002) y líquido amniótico (Yamada *et al*, 2002), se estiman sus efectos sobre la salud humana, por medio de estudios epidemiológicos en personas y la extrapolación de resultados obtenidos en estudios experimentales con organismos similares (Naidu *et al*, 2016).

En cuanto a estudios epidemiológicos, Bloom *et al* (2011) mediante un estudio exploratorio encontraron que, para una muestra de 44 mujeres que atravesaban por un proceso de fecundación In Vitro, una mayor concentración de BPA en sangre estaba asociada a la disminución de la respuesta de Estradiol (E2). El estradiol junto con la progesterona prepara al endometrio para la implantación del óvulo fecundado (Urbina y Biber, 2009), por tanto, una reducción en los niveles de E2 podría reducir las probabilidades de que el proceso de implantación sea exitoso. Así mismo, se ha encontrado que mayores concentraciones de BPA en la orina están asociadas al desarrollo de enfermedades cardiovasculares y diabetes (Lang *et al*, 2008); sin embargo, la investigación no es concluyente debido

a que este tipo de enfermedades tienen largos periodos de latencia y no se cuenta con información acerca de la exposición al BPA durante la ventana etiológica (periodo previo a la enfermedad donde se presenta la exposición a los agentes causales) (Schug y Birnbaum, 2014).

Con respecto a estudios experimentales en organismos similares, se ha evaluado el impacto del BPA en ratas, exponiéndolas a bajas dosis de este compuesto (10 µg/kg/día) desde la fase neonatal y a lo largo de sus vidas, vía oral o mediante inyección subcutánea, dando como resultado el desarrollo de cáncer de próstata durante la fase adulta (Ho *et al*, 2006).

En el caso de los compuestos farmacéuticos, cabe resaltar que, estos son encontrados en el agua potable en concentraciones inferiores a sus respectivas dosis terapéuticas, por ejemplo, para igualar una sola dosis mínima de Carbamazepina de 100 mg (para niños mayores de 4 años) (Vidal Vademécum Spain, 2016) se necesitaría consumir 400 litros de agua potable con la mayor concentración reportada hasta el momento 258 ng/L (Stackelberg *et al*, 2004). A la fecha, no se ha logrado evidenciar que la exposición a bajas concentraciones de compuestos farmacéuticos a través de la ingesta de agua o de peces resulte perjudicial para la salud (Jelic *et al*, 2012). Sin embargo, la mayoría de los estudios experimentales evalúan los efectos tóxicos agudos de compuestos farmacéuticos individuales, por tanto, se requiere de mayor investigación en torno a la exposición crónica a dosis pequeñas de mezclas complejas de medicamentos, a sus metabolitos y a sus productos de transformación en los procesos de tratamiento de potabilización del agua (Jelic *et al*, 2012).

Así mismo, resulta pertinente que las evaluaciones de riesgo a la salud humana incluyan tanto a individuos adultos sanos como a las poblaciones más vulnerables (niños, lactantes, mujeres embarazadas y personas alérgicas a ciertos medicamentos) (Jelic *et al*, 2012).

4.4 ALTERNATIVAS TECNOLÓGICAS PARA LA ELIMINACIÓN DE MICROCONTAMINANTES EN PLANTAS DE POTABILIZACIÓN

Las plantas de potabilización convencionales, se han diseñado para que sean muy eficientes en eliminar cargas de materia orgánica y sólidos suspendidos, así como aquellas sustancias que están reguladas mediante alguna ley o normatividad. No obstante, para lograr una efectiva eliminación de los microcontaminantes usualmente se requiere de tratamientos avanzados (Bolong *et al*, 2009). La efectividad de una planta de potabilización para eliminar microcontaminantes depende de múltiples factores, como la calidad y características del agua cruda, la operación de los procesos de tratamiento, y las propiedades fisicoquímicas de los compuestos (Stackelberg *et al*, 2007).

Los tratamientos empleados durante el proceso de potabilización del agua se pueden clasificar como físicos y físico-químicos, los primeros no producen alteraciones en la naturaleza de los contaminantes, mientras que los últimos pueden provocar su transformación.

4.4.1 Tratamientos Físicos

Entre los tratamientos físicos que pueden implementarse en una planta de potabilización se destaca la filtración. Dos de sus modalidades, filtración rápida y nanofiltración han sido evaluadas con respecto a su capacidad de eliminar microcontaminantes en el agua. Con respecto a la primera se ha encontrado que resulta más efectiva para reducir la concentración de los compuestos hidrofóbicos, sin embargo, no se ha evidenciado que la reducción sea completa (Nakada *et al*, 2007). Por otra parte, con la nanofiltración se han alcanzado mejores eficiencias, sin lograrse la completa eliminación de los compuestos hasta los límites de detección. Los mecanismos implicados en este tipo de tecnologías son la adsorción hidrofóbica y la exclusión por tamaño (World Health Organization, 2011).

4.4.2 Tratamiento Físico-Químicos

Entre esta categoría destacan tecnologías como la coagulación-floculación, cloración, ozonización, adsorción con carbón activado y la oxidación con luz ultravioleta (UV).

4.4.2.1 Ozonización

El proceso de oxidación es similar al de la cloración, pero se obtienen mayores eficiencias de eliminación. La adición de peróxido de hidrógeno mejora la eliminación de los microcontaminantes (Bolong *et al*, 2009).

4.4.2.2 Oxidación con UV

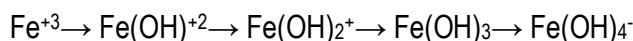
Se ha encontrado que la luz UV resulta inefectiva para eliminar la mayoría de los microcontaminantes, sin embargo, ha logrado reducir alrededor de un 50 % de la concentración de Sulfametoxazol, Triclosan y Diclofenaco, sin embargo, cuando es combinada con peróxido de hidrógeno (H_2O_2) ha reducido la concentración de los microcontaminantes a valores inferiores a los límites de detección (World Health Organization, 2011).

4.4.2.3 Coagulación-Floculación-Sedimentación

La clarificación consiste en el tratamiento químico del agua con un coagulante, con el propósito de desestabilizar las partículas coloidales y facilitar su floculación y posterior sedimentación junto con los sólidos suspendidos (Stackelberg *et al*, 2007).

Desde principios del siglo XX se han empleado coagulantes de sales metálicas como Sulfato de Aluminio ($Al_2(SO_4)_3$), Cloruro Férrico ($FeCl_3$) y Sulfato Férrico ($Fe_2(SO_4)_3$). Recientemente, se ha introducido el uso de sales metálicas pre-hidrolizadas como el Cloruro de Polialuminio (PAC). El coagulante juega un papel importante en la eliminación de partículas inorgánicas que conforman la arcilla, microorganismos patógenos, y materia orgánica disuelta (Duan y Gregory, 2003). Es importante resaltar que, los coagulantes comúnmente empleados, no han sido diseñados para eliminar microcontaminantes (Alexander *et al*, 2012).

Cuando un catión metálico se encuentra en el agua, se forman a su alrededor capas de moléculas de agua, fenómeno que se conoce como hidratación. En el caso de los cationes Al^{+3} y Fe^{+3} , la primera capa de hidratación está conformada por seis moléculas de agua. Debido a la alta carga de estos iones metálicos, las moléculas de agua se polarizan y pueden llegar a perder uno o más protones, dependiendo del pH de la solución. Efectivamente, dichas moléculas de agua son reemplazadas por iones hidroxilo (OH^-), reduciendo la carga positiva del catión. Este proceso se conoce como Hidrólisis y las especies resultantes se denominan productos de hidrólisis, los cuales se muestran en la siguiente secuencia para el Fe^{+3} (Duan y Gregory, 2003).



La hidrólisis procede de izquierda a derecha a medida que aumenta el pH.

Los mecanismos de la coagulación, a través de los cuales se eliminan las partículas coloidales son principalmente la neutralización de carga y el barrido.

Neutralización de carga: mediante este mecanismo se reduce la carga neta superficial de las partículas coloidales, desestabilizándolas y permitiendo su aglomeración (Figura 1). Se presenta cuando el agua cuenta con una alta concentración de partículas en estado coloidal. El coagulante es adicionado al agua turbia, donde se forman los productos de hidrólisis, los cuales son absorbidos por los coloides, neutralizando su carga y dando paso a la formación de flocúlos en forma casi instantánea (Andía *et al*, 2000). Choi *et al* (2008) plantea que la eliminación de algunos compuestos farmacéuticos a través de la coagulación se puede lograr a través de este mecanismo.

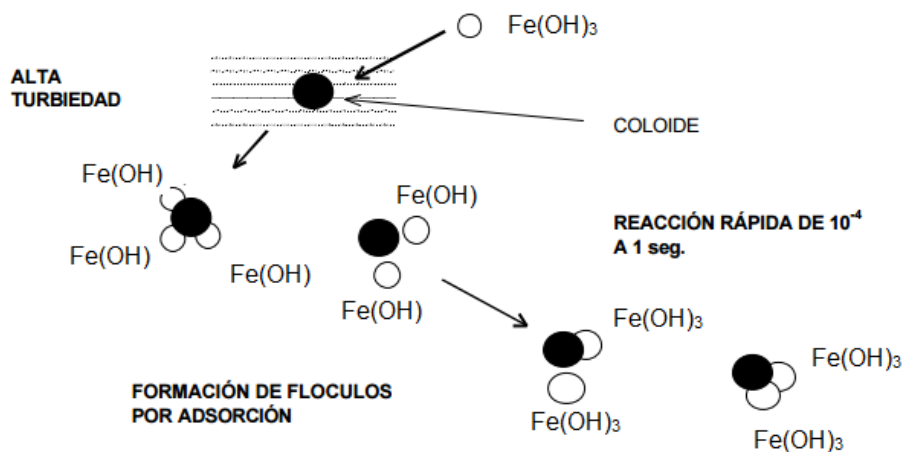


Figura 1. Mecanismo de neutralización

Fuente: Adaptado de (Andía et al, 2000)

Barrido: es un mecanismo que se presenta cuando el agua tiene una baja concentración de coloides y adicionalmente se le agrega una dosis de coagulante tan alta que excede su límite de solubilidad, provocando que los hidróxidos formados durante la hidrólisis se precipiten, atrapando a los coloides y demás partículas suspendidas, que al ser incorporadas dentro de la masa se ven forzadas a

sedimentar (Figura 2) (Andía *et al*, 2000). Stackelberg *et al* (2007), Choi *et al* (2008) y Alexander *et al* (2012), señalan que la concentración de los compuestos hidrofóbicos como los fármacos Bromazepam, Zolpidem y Warfarina puede ser reducida por medio de la coagulación a través de este mecanismo.

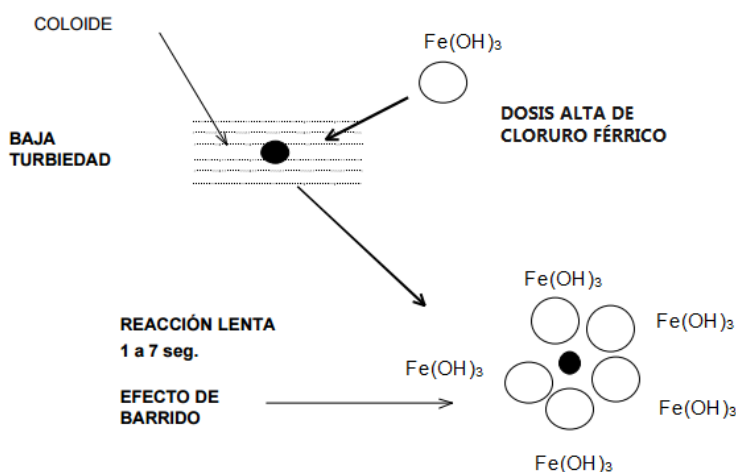


Figura 2. Mecanismo de barrido.

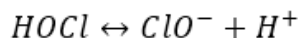
Fuente: Adaptado de (Andía *et al*, 2000)

4.4.2.4 Cloración

La cloración es uno de los sistemas de oxidación más empleados en el tratamiento del agua. Generalmente se implementa en uno o dos puntos del proceso de potabilización. En el último caso, la pre-cloración induce una desinfección primaria al inicio del tratamiento, y la post-cloración tiene por objetivo mantener una concentración de cloro residual en la red de distribución. El cloro gaseoso se hidroliza en el agua a pH mayores que 4, mediante la siguiente reacción (Acero *et al*, 2010).



El ácido hipocloroso HOCl (pKa: 7.54 a 25 °C) es un ácido débil que se disocia en solución acuosa, como se muestra en la siguiente reacción.



Bajo condiciones típicas de operación en una planta de potabilización, el cloro (Cl_2) en solución es depreciable, mientras que el ácido hipocloroso y el hipoclorito son las especies dominantes (Acero *et al*, 2010). En general, estas especies de cloro libre reaccionan con anillos aromáticos, aminas y enlaces dobles, formando compuestos orgánicos halogenados, algunos de los cuales podrían exhibir

actividad carcinogénica, como los trihalometanos (THM) y ácidos haloacéticos (HAAs) (Singer y Reckhow, 1999).

Diversos factores como la naturaleza química de los compuestos, el pH del agua, la concentración de la materia orgánica disuelta, la dosis de cloro y el tiempo de contacto, afectan la eliminación de los microcontaminantes a través de la cloración.

Noutsopoulos *et al* (2015) encontraron que el éxito de la cloración en la eliminación de microcontaminantes depende de la naturaleza química de dichos compuestos, ya que de acuerdo a esta característica pueden presentar alta o baja reactividad con el cloro. Por ejemplo, el Triclosán, Diclofenaco, Naproxeno, Bisfenol A y Estrona (Westerhoff *et al*, 2005; Bolong *et al*, 2009), son altamente reactivos con el cloro, por lo que se puede esperar altas eficiencias de eliminación, mientras que, compuestos como el Nonilfenol presentan una reactividad moderada, y otros como el Ibuprofeno, el Ácido Clofibrico, Carbamazepina y la Iopromida muestran baja reactividad, por lo que se puede esperar bajas eficiencias de eliminación al aplicar este tratamiento (Soufan *et al*, 2013).

Adicionalmente, Noutsopoulos *et al* (2015) encontraron que el pH tiene un gran efecto sobre la eficiencia de eliminación de algunos microcontaminantes, al evidenciar un mejor rendimiento para valores de pH de 6 a 7,5 unidades y una reducción importante del mismo para valores altos de pH (10 unidades). Esto se debe, a que a diferentes valores de pH se presentan distintas especies de cloro libre, específicamente a altos valores el ion hipoclorito es la especie dominante, mientras que a valores cercanos e inferiores a la neutralidad (<7,5 unidades) predomina el ácido hipocloroso, el cual es un oxidante más fuerte. No obstante, esto no afecta a todos los compuestos, debido a que algunos como el Ibuprofeno presentan muy baja reactividad con el cloro para todos los valores de pH, y otros como el Triclosán y el Bisfenol A presentan una reactividad muy alta bajo cualquier condición de pH.

Cabe resaltar que, entre mayor sea el contenido de materia orgánica disuelta en el agua, habrá una menor exposición de los microcontaminantes al agente oxidante, debido a que esta reacciona con la mayoría del cloro libre y como consecuencia, se presenta una menor reducción en la concentración de los compuestos. Por el contrario, a menor contenido de materia orgánica en el agua, habrá más cloro disponible para oxidar los microcontaminantes, traducándose en mejores eficiencias de eliminación (Acero *et al*, 2013).

Por otro lado, se ha encontrado que, a mayores dosis de cloro y tiempo de contacto, las eficiencias de eliminación de algunos microcontaminantes se incrementan, debido a que aumenta la probabilidad de interacción del cloro con los compuestos en cuestión (Nam *et al*, 2014).

Después de que la oxidación de los microcontaminantes tiene lugar durante los primeros minutos, se generan unos subproductos de la cloración que pueden presentar mayor toxicidad que los compuestos originales (Noutsopoulos *et al*, 2015). Aunque se conoce poco sobre sus características químicas, subproductos de los compuestos farmacéuticos de mayor ocurrencia como el Acetaminofén, la Carbamazepina, y las Sulfonamidas (Bedner y MacCrehan, 2006; Soufan *et al*, 2013) se han identificado. En el caso de la cloración del Acetaminofén, los investigadores Bedner y MacCrehan (2006) identificaron la producción de compuestos tóxicos como 1,4- benzoquinona y N-acetil-p benzoquinona imina. Además, investigaciones señalan que productos de la degradación de fármacos antivirales y antibióticos podrían conservar las propiedades antimicrobianas de sus compuestos

parentales e incluso ganar actividades adicionales (Dodd *et al.*, 2009; Escher y Fenner, 2011; Mestankova *et al.*, 2012; Keen y Linden, 2013, Wood *et al.*, 2016).

4.4.2.5 Adsorción con carbón activado

El carbón activado (CA) es un material poroso que se obtiene al someter materiales de diverso origen a procesos de carbonización y activación (Figura 3). Algunos de los materiales de partida son el carbón mineral, la madera, las cáscaras de frutas, entre otros. El CA se caracteriza por sus propiedades adsorbente y catalítica (Serrano *et al.*, 1996). A simple vista, puede presentar una apariencia amorfa, sin embargo, posee una estructura interna microcristalina (Torrellas *et al.*, 2015). Típicamente, el CA presenta un área superficial interna de 800-1500 m²/g y una porosidad de 0,2- 0,6 cm³/g (Torrellas *et al.*, 2015).

El CA se ha usado para eliminar olor, color, sabor y materia orgánica disuelta de las aguas superficiales y residuales, entre otras aplicaciones (Bansal y Goyal, 2005). Estudios recientes señalan que ha resultado efectivo para eliminar compuestos orgánicos sin generar subproductos que resulten más peligrosos que los originales (Torrellas *et al.*, 2015).

El carbón activado se puede presentar en forma granular (CAG) y en polvo (CAP). Sin embargo, recientemente se ha preparado en formas esféricas, fibrosas, y malladas destinadas a aplicaciones especiales. La configuración granular se caracteriza por presentar una gran área superficial interna y pequeños poros, mientras que la configuración en polvo una menor área superficial y poros de mayor diámetro (Bansal y Goyal, 2005).



Figura 3. Fotografía electrónica del carbón activado
Fuente:(Beshel Industry, 2013)

Existe una red continua de porosidad dentro del carbón activado, constituida por macro-, meso-, y microporos. La parte abierta a la superficie exterior del CA recibe la denominación de macroporos, con diámetros mayores a 50 nm, su función radica en asistir la recepción y transporte de las partículas al interior del CA. Los mesoporos con diámetros de (2- 50 nm) y los microporos con diámetros de 0,3 a 2 nm, lugar donde ocurre principalmente el fenómeno de la adsorción (Marsh y Reinoso, 2006).

El CA puede presentar características ácidas, básicas o neutras dependiendo de los grupos funcionales presentes en su superficie (Yin *et al*, 2007). Estos reaccionan de manera similar a los encontrados en los compuestos aromáticos (Yin *et al*, 2007). Las imperfecciones en los arreglos de los microcristales de carbón, provocan variaciones en la distribución de las nubes electrónicas en torno al esqueleto de carbono, por lo que se presentan electrones desapareados y valencias incompletas en algunos puntos, lo que influye en la adsorción de compuestos polares (Bansal y Goyal, 2005).

La adsorción es la fijación de una sustancia (adsorbato) en la superficie de una sustancia sólida (absorbente) (Orozco *et al*, 2010). A pesar de que gran parte de los compuestos orgánicos son adsorbidos por el Carbón Activado, desde el punto de vista práctico y económico, lo que resulta importante, es el grado en que ocurre este fenómeno. Se ha encontrado que el CA resulta más efectivo para aquellos que son hidrofóbicos, de mediano y bajo peso molecular (Chowdhury, 2013).

El proceso de adsorción consta de tres etapas, las cuales son transferencia externa e interna de masa y adsorción. Inicialmente, el microcontaminante pasa del líquido a la superficie exterior de la partícula de carbón activado, posteriormente ingresa a los poros y se traslada hasta una zona en la superficie interna del CA donde puede ocurrir la adsorción, esto puede ocurrir a través del fluido que ingresa al poro o a lo largo de la pared del poro. La transferencia externa, se presenta gracias al gradiente de concentración de la sustancia en el agua y en el carbón activado, además es la etapa más lenta y por ende determina la cinética de la reacción. Posteriormente, la adsorción ocurre muy rápido. La mezcla rápida dentro de un reactor con CAP disminuye la resistencia a la transferencia externa. (Chowdhury, 2013). Un esquema de este proceso se muestra en la figura 4.

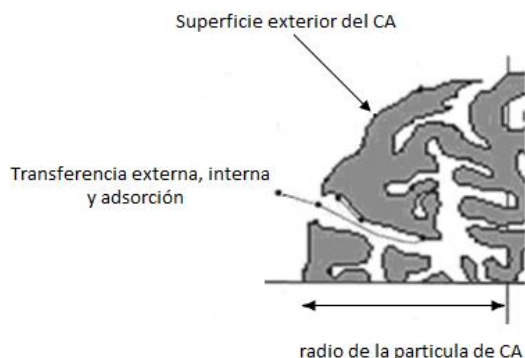


Figura 4. Recorrido de un microcontaminante hasta el punto de adsorción en el CA

Fuente: Adaptado de (Chowdhury, 2013)

Cuando el adsorbente tiene una polaridad inferior a la del agua, presenta una gran afinidad por las moléculas contaminantes apolares, esta fuerza hidrófoba es muy importante para la eliminación de las moléculas orgánicas hidrofóbicas (Mohammad- Khah y Ansari, 2009). Compuestos farmacéuticos como el Naproxeno y el Diclofenaco, pesticidas como la Dtrazina, y disruptores endocrinos como Triclocarban, se eliminan a través de este mecanismo (Nam *et al*, 2014).

Por otro lado, la cafeína, en su estructura molecular posee un grupo N-heterocíclico, el cual tiene una fuerte afinidad por los grupos carboxilo en la superficie del carbón activado, por tanto, la adsorción en este caso se debe a la formación de puentes de hidrógeno entre el adsorbato y el adsorbente (Sotelo

et al, 2012). Compuestos farmacéuticos como Acetaminofén, Sulfametazina, Sulfametoxazol se eliminan principalmente mediante la interacción electrostática con los grupos funcionales de la superficie del carbón activado (Nam *et al*, 2014).

Además de la naturaleza de los microcontaminantes y del CA, existen otros factores que afectan el proceso de adsorción, tales como la temperatura, el pH, la concentración de materia orgánica disuelta, el tiempo de contacto y la dosis de adsorbente (Nam *et al*, 2014).

4.5 METODOLOGÍAS DE DETECCIÓN Y DETECCIÓN DE LOS MICROCONTAMINANTES

La mayoría de los métodos empleados para determinar compuestos farmacéuticos emplean Extracción en Fase Sólida (SPE, por sus siglas en inglés) seguido por Cromatografía de Gases-(tándem) Espectrometría de Masas o por Cromatografía líquida-(tándem) Espectrometría de Masas. Es una técnica analítica que combina la capacidad de separación de la cromatografía y la capacidad de análisis de la espectrometría de masas, para separar, detectar, identificar y cuantificar los diferentes componentes de interés presentes en una mezcla compleja. A continuación, se presenta una descripción abreviada de estos procesos.

4.5.1 La cromatografía

Es un método físico de separación de mezclas en el cual, se hace pasar una muestra entre dos fases inmiscibles, una fase móvil, que puede ser gaseosa (GC), o líquida (LC), y una fase estacionaria. Los componentes de la mezcla se separan debido a que presentan diferentes coeficientes de distribución entre estas dos fases inmiscibles (Niessen, 2006). En la cromatografía de alta resolución, la muestra es inyectada a través de un orificio al flujo de la fase móvil, el cual es bombeado a alta presiones y transportado a través de una columna donde ocurre la separación de los componentes de la muestra, el efluente de la columna finalmente pasa al detector. La fase estacionaria consiste en un sólido poroso soportado en el interior de una columna (de acero inoxidable, de 10-30 cm de altura), y conformado por partículas porosas de 3-10 μm de diámetro de sílice, alúmina o de intercambio iónico. Por otro lado, en el caso de la cromatografía líquida, la fase móvil suele estar constituida por una mezcla de etanol-agua (Sanz, 2011), mientras que, en la cromatografía gaseosa, la fase móvil suele ser Nitrógeno, Helio o Hidrógeno (Museo Nacional de Ciencias Naturales, 2011). En la figura 5 se muestra un esquema del procedimiento.

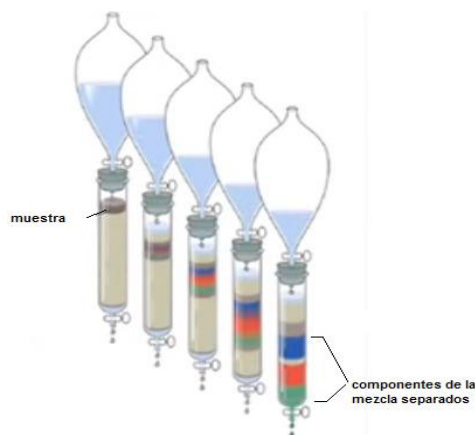


Figura 5. Cromatografía líquida

Fuente: Adaptado de (Sanz,2011)

4.5.2 La espectrometría de masas

Es una técnica analítica, cuyo principio de funcionamiento radica en generar iones a partir de compuestos orgánicos e inorgánicos en fase gaseosa, para posteriormente ser separados con base a su masa y carga (m/z) y finalmente se detectan por medio de un dispositivo adecuado. Un espectro de masas, presenta información que relaciona la abundancia de los diferentes tipos de iones, con la razón carga/masa de cada uno de ellos (Museo Nacional de Ciencias Naturales, 2011).

En la cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masas (LC-MS) los analitos adheridos al material poroso del cromatógrafo son eluidos mediante un disolvente. El disolvente con los analitos antes de pasar al espectrómetro, debe pasar por un dispositivo denominado interfase, donde se da una transición entre la presión del cromatógrafo y la presión del espectrómetro, y al mismo tiempo se elimina el disolvente que porta los analitos. En el espectrómetro los analitos son ionizados, y el detector escanea las moléculas y produce un amplio espectro de alta resolución, separando todos los iones que tengan diferente masa (John Innes Centre, 2016). En la figura 6 se muestra un esquema del espectrómetro de masas.

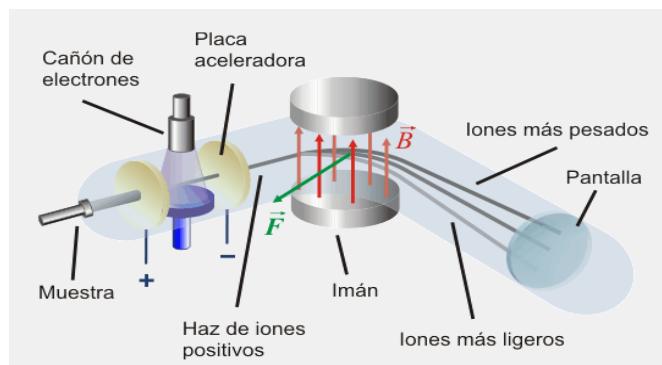


Figura 6. Espectrómetro de masas

Fuente: (Universidad Politécnica de Madrid, 2014)

Existe una variante de la espectrometría de masas, conocida como Espectrometría de masas en Tándem (MS/MS, por sus siglas en inglés), que proporciona información estructural sobre un compuesto de interés (National High Magnetic Field Laboratory, 2015). Se lleva a cabo en un espectrómetro de masas que cuenta con dos o más analizadores. Si se tratase del primer caso, en el primer analizador se seleccionan los iones con una determinada relación masa/carga (m/z), los cuales pasan a una celda donde colisionan con un gas inerte (Argón o Xenón), lo que produce su fragmentación en iones más pequeños, estos iones pasan al segundo analizador donde son separados en base a su relación (m/z) y finalmente son detectados. En el caso de que se empleen más analizadores, los iones producto de la colisión pueden ser fragmentados para generar otro grupo de iones y el proceso continua, según los requerimientos de la investigación. Esta técnica se emplea para identificar compuestos en mezclas complejas, debido a que presentan patrones de fragmentación específicos y característicos (Ashcroft, 2016).

5. METODOLOGÍA

Santiago de Cali, es una ciudad ubicada en el suroccidente colombiano, capital del departamento del Valle del Cauca, Colombia. Se encuentra a una altura media de 995 m.s.n.m., presenta una temperatura promedio de 24,7 °C, y una humedad relativa media anual de 68,8. La extensión total de su territorio es de 562 Km², de los cuales el 21% corresponde a la zona urbana, un 2,8% a suelo de expansión y un 76,2% a zona rural (Departamento Administrativo de Planeación Municipal, 2016).

Según el Departamento Administrativo de Planeación Municipal, la población en el 2016 era de 2'394.925 habitantes, de los cuales un 8,4 % corresponde a adultos mayores, un 52,2% a adultos entre los 25-65 años, un 16,9% a jóvenes entre los 15-24 años, y el 22,5% a niños menores de 15 años. En el casco urbano habitan 2'358,302 personas, el resto (36.623) residen en la zona rural (Departamento Administrativo de Planeación Municipal, 2016).

El municipio cuenta con siete ríos: Cauca, Cañaveralejo, Cali, Meléndez, Lili, Aguacatal, y Pance. De los cuales los ríos Cauca, Cali, Meléndez y Pance, se emplean como fuente de abastecimiento. Actualmente, la ciudad cuenta con cinco plantas de potabilización de tipo convencional: PTAP “Puerto Mallarino” y PTAP “Cauca” que se abastecen del río Cauca, PTAP “Río Cali” que se abastece del río que le da nombre, PTAP “Reforma” que se abastece del río Meléndez y la PTAP “Rivera” que se abastece del río Pance (Pérez, 2012).

La PTAP Puerto Mallarino, que opera desde 1978, tiene una capacidad instalada de 6.6 m³ s⁻¹ y abastece aproximadamente a 1'436.955 habitantes que representan el 60 % de la población del casco urbano del municipio (Emcali, 2016). Por tanto, esta planta de potabilización reviste gran importancia para la ciudad.

5.1 DESCRIPCIÓN DE LA FUENTE HÍDRICA: CALIDAD DEL AGUA DEL RÍO CAUCA

De acuerdo al proyecto “El río Cauca en su valle alto: Un aporte al conocimiento de uno de los ríos más importantes de Colombia.” de la Universidad del Valle y la Corporación Autónoma Regional del Valle del Cauca, CVC, la calidad de las aguas del río Cauca, según el índice ICAUCA, en el primer tramo evaluado desde el embalse Salvajina hasta el Hormiguero, fluctúa entre las categorías Buena y Aceptable. Mientras que, a su paso por la ciudad de Santiago de Cali, se deteriora a niveles de inadecuada y pésima (Sandoval y Ramírez, 2007).

Esto debido a que el río recibe directamente las descargas contaminantes del municipio y de algunas industrias que se asientan sobre su margen. La captación de agua en la planta de Puerto Mallarino se realiza después del vertimiento de aguas del Canal Sur (Figura 7). En el tramo en que se encuentra la bocatoma se considera deficiente la calidad del agua en términos de turbiedad, color verdadero, hierro y manganeso, teniendo en cuenta que superan valores de 150 UNT, 40 UPC, 0.3 mg/L y 0.1 mg/L, respectivamente. En cuanto a la Conductividad se encontraron valores hasta de 1753 µs/cm, por encima del valor establecido en la Resolución 2115/2007 (Pérez, 2013), lo cual se debe posiblemente

al aumento de sales y minerales disueltos en el agua ocasionados por el arrastre de suelos y los vertimientos de agua residual domésticas, industrial y escorrentía agrícola (Sandoval y Ramírez, 2013).

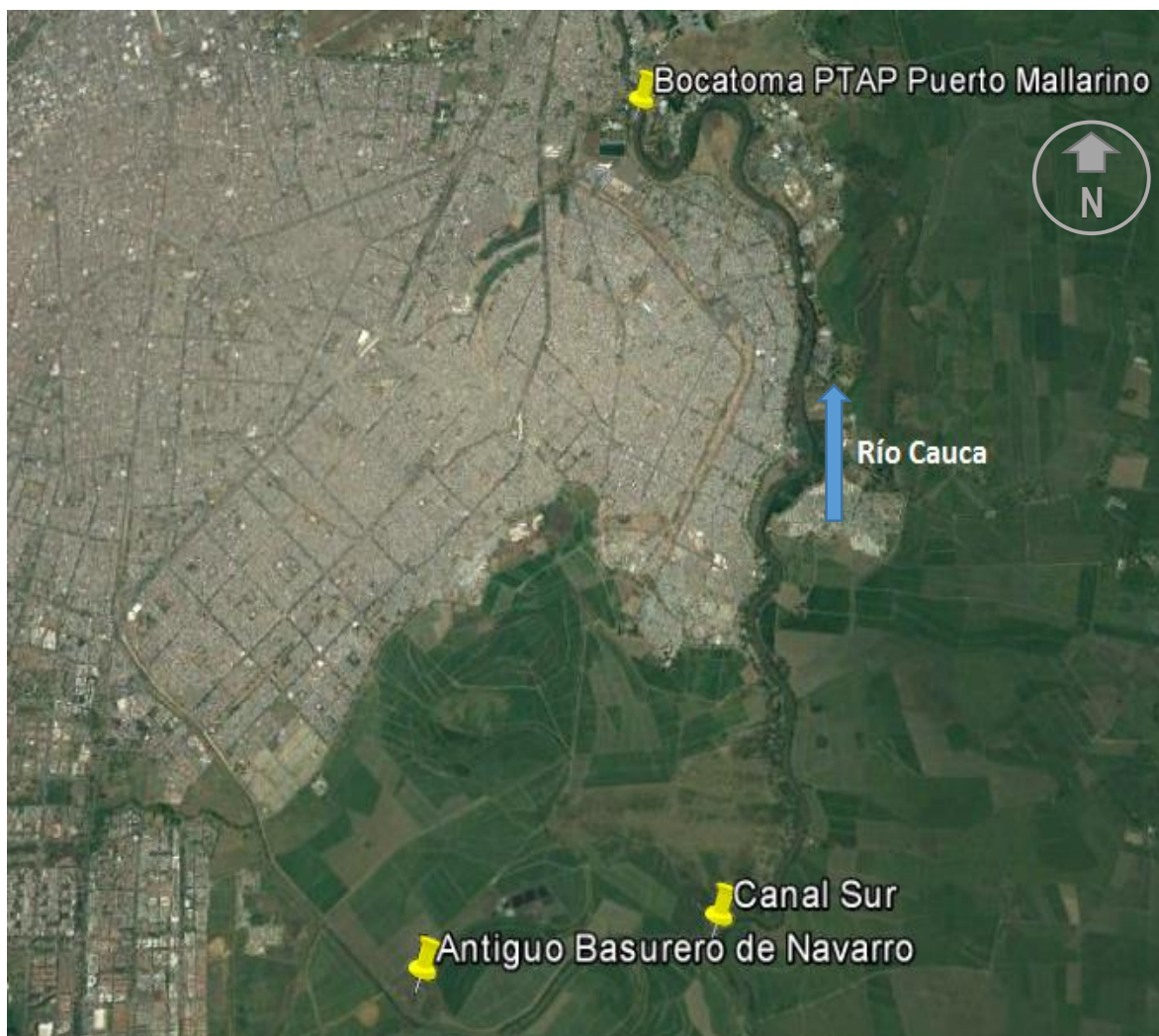


Figura 7. Ubicación de la Bocatoma de la PTAP de Puerto Mallarino
Fuente: Google Earth. (Fecha de captura: 20 de agosto del 2016)

5.2 DESCRIPCIÓN DEL ÁREA DE ESTUDIO: PTAP PUERTO MALLARINO

En la figura 8 se presenta el esquema del tratamiento de potabilización llevado a cabo en la PTAP de puerto Mallarino.

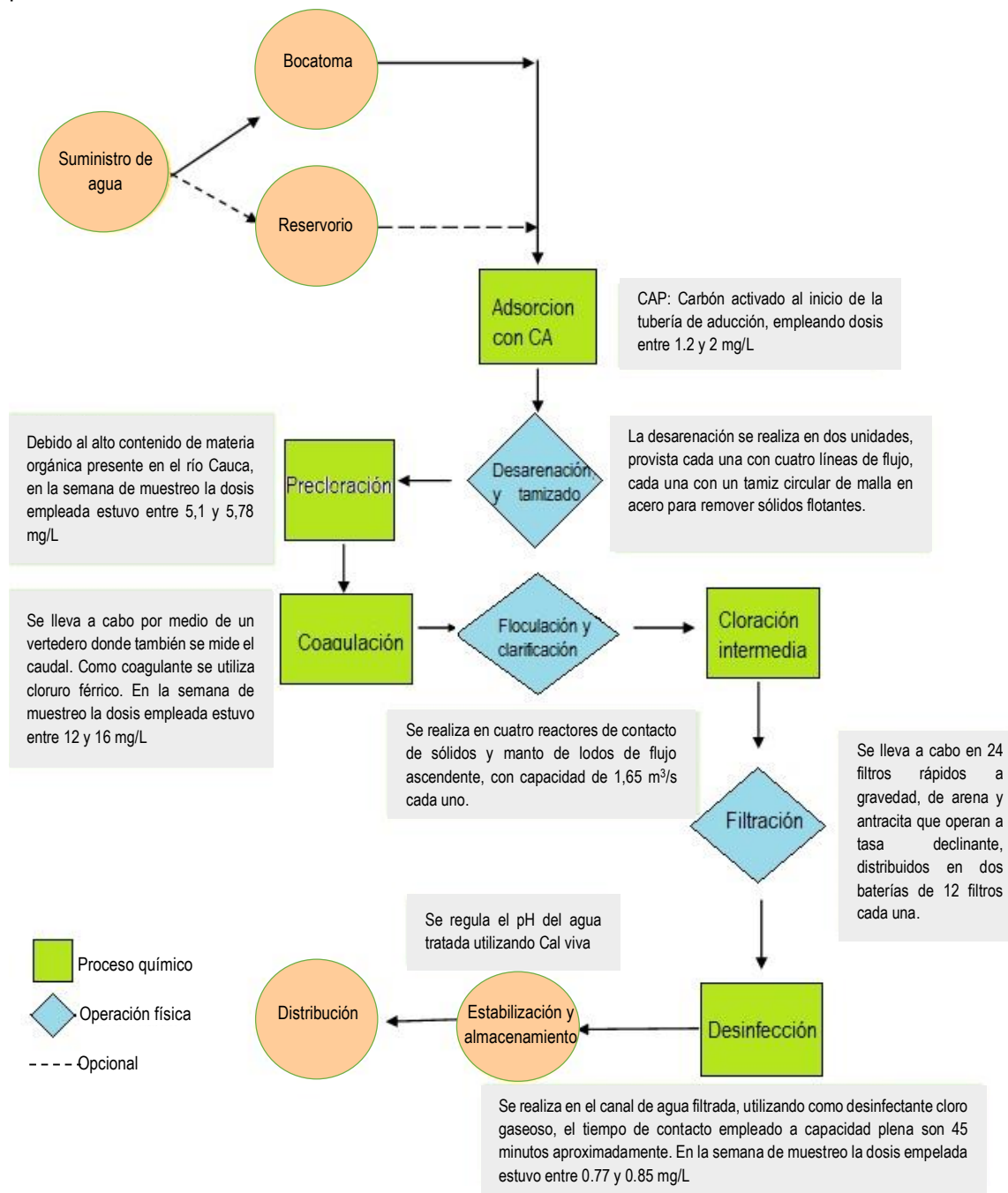


Figura 8. Esquema del tratamiento de la PTAP Puerto Mallarino

5.3 DEFINICIÓN DE LOS PUNTOS DE MUESTREO

Se seleccionaron 4 puntos de muestreo (Figuras 9 y 10) en la PTAP Puerto Mallarino, que permitieron tener una visión amplia de la eficiencia de la PTAP a lo largo del tren de tratamiento y de esta manera determinar cuáles procesos contribuyeron mayormente en la disminución de la concentración de los microcontaminantes. La bocatoma fue seleccionada como el primer punto de muestreo, allí se recolectó agua cruda del río Cauca, con la cual se determinó la presencia y concentración de los microcontaminantes que ingresan a la PTAP. La siguiente muestra fue tomada en la salida del desarenador N. 2, con la cual se estudió la eficiencia de eliminación del CAP, el cual continua a lo largo del proceso hasta ser removido en los reactores de manto de lodos y en los filtros rápidos, el tercer punto de muestreo se ubicó en la salida del reactor de manto de Lodos C, donde se pudo analizar el efecto del CAP, la precloración, coagulación, floculación y sedimentación sobre la eliminación de los compuestos y el punto final se ubicó en el laboratorio del Instituto de Investigación CINARA, donde la muestra se obtuvo de un grifo de suministro de agua potable, lo que permitió conocer el efecto del tratamiento convencional completo llevado a cabo en la planta. Las especificaciones de los sitios evaluados se muestran en la Tabla 1.



Figura 9 Vista aérea de la PTAP Puerto Mallarino y de los puntos de muestreo

Fuente: Google Earth. (Fecha de captura: 20 de agosto de 2016)

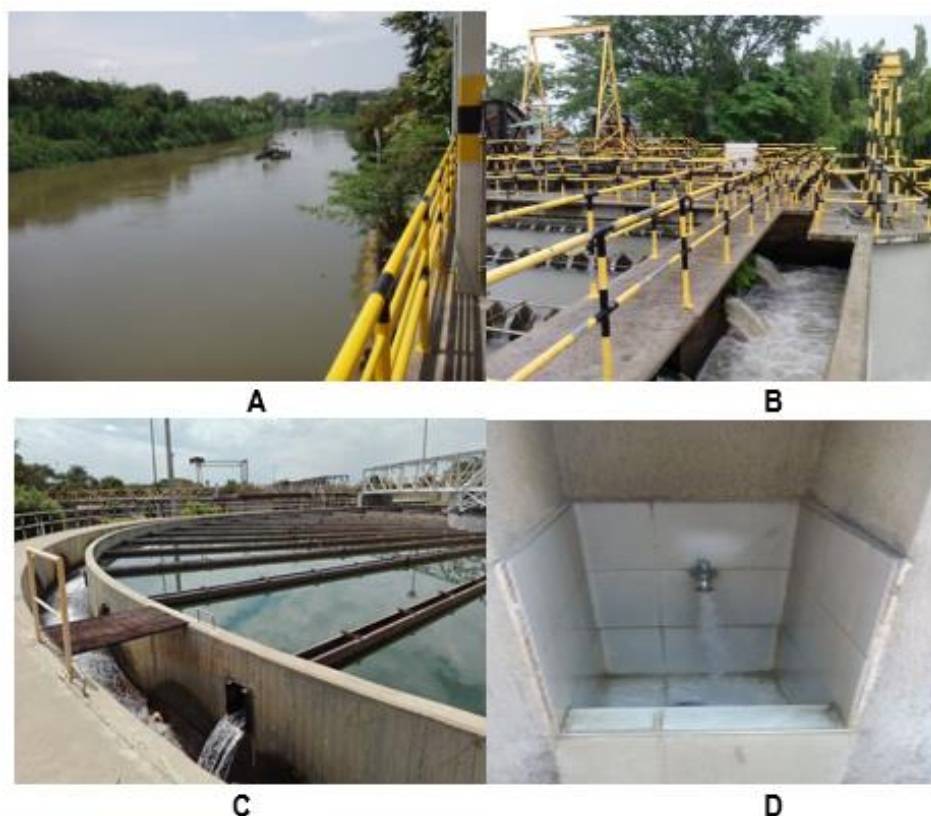


Figura 10 Puntos de muestreo en la PTAP Puerto Mallarino

De izquierda a derecha: (A) bocatoma, (B) salida del desarenador N. 2, (C) salida del reactor de manto de lodos C, (D) llave de suministro en el Instituto de Investigación CINARA.

Tabla 1. Especificaciones de los sitios de muestreo en la PTAP Puerto Mallarino

Punto de muestreo	Ubicación	Coordenada Norte	Coordenada Oeste	Elevación (m.s.n.m.)
Punto 1 (P1)	Bocatoma	3° 26' 48"	76° 28' 31"	961
Punto 2 (P2):	Salida del Desarenador N.2	3° 26' 45"	76° 28' 35"	967
Punto 3 (P3):	Salida del Reactor de Manto de Lodos C.	3° 26' 42"	76° 28' 38"	965
Punto 4 (P4):	Llave de Suministro en la Estación de Investigación CINARA	3° 26' 49"	76° 28' 36"	955

Fuente: (Google Maps y Google Earth, 2106)

5.4 CÁLCULO DE TIEMPO DE RETENCIÓN HIDRÁULICO Y DE VIAJE DEL AGUA EN LA PTAP DE PUERTO MALLARINO

El agua que ingresa a la planta permanece un tiempo en cada etapa del tratamiento, el cual está constituido por los tiempos de retención hidráulicos (TRH) en cada estructura, y los tiempos de viaje en las tuberías y conducciones. Con el fin de analizar un mismo volumen de control, se estimó de modo aproximado cuanto tiempo tardaba en viajar el agua de un punto de muestreo al siguiente, lo que permitió determinar en qué momento se debían recolectar las muestras en los sitios seleccionados.

Adicionalmente, se tuvieron en cuenta las siguientes consideraciones: el 47.2 % del agua que ingresa a bocatoma es transportada hasta el desarenador N. 2, así mismo, cada cierto tiempo el agua del río Cauca es mezclada con agua clarificada del reservorio, en una cámara localizada en la bocatoma, para permitir la renovación del agua almacenada en el reservorio.

La muestra en bocatoma se tomó en horas de la mañana entre las 8:10 y las 9:40. La semana de muestreo se ubica dentro de uno de los periodos secos en Colombia (junio-Julio- agosto) (Puertas *et al*, 2011). A continuación, en la Tabla 2 se presentan las dimensiones de las conducciones y estructuras de tratamiento, empleadas en los cálculos de TRH y tiempos de viaje.

Tabla 2 Dimensiones de estructuras y conducciones de la PTAP Puerto Mallarino

Estructura o conducción	Dimensiones	Tiempos teóricos aproximados
Tubería Bocatoma-Desarenador N.2	Diámetro:1.68 m (66 pulgadas), Longitud:113.2 m	t. viaje: 1.6 min
Desarenador N. 2	Volumen: 2376 m ³	TRH: 15.5 min
Tubería Desarenador N. 2 – Cadica	Diámetro: 1.68 m (66 pulgadas), Longitud: 201m	t. viaje: 2.9 min
Cadica	Volumen: 280 m ³	TRH: 1.8 min
Tubería Cadica- Reactor de Manto de Lodos C	Diámetro:1.37 m (54 pulgadas), Longitud:35 m	t. viaje: 0.68 min
Reactor de Manto de Lodos C	Volumen: 11000 m ³	TRH: 143,9 min
Tubería Reactor de manto de lodos C-Filtros Rápidos	Diámetro: 1.52 m (60 pulgadas), Longitud: 23 m	t. viaje: 0,6 min
Filtros Rápidos Descendentes	Área total de filtración: 2578 m ² , H(arena): 3m, H(antracita): 3m, H(grava): 3.33m	TRH: 13,3 min
Tanque de Contacto con Cloro + Tramo de llegada y salida de agua filtrada	Volumen: 22000m ³	TRH: 68 min
Cisternas de Bombeo	Volumen total: 2800 m ³	TRH: 9 min
Tubería Estación de Bombeo – Punto de la Red en la Estación Cinara”	Longitud: 292 m, Velocidad: 1.2 m/s	t. viaje: 4 min
Duración total del tratamiento		4 horas 21 min

En el caso de las tuberías, a partir del diámetro se calculó el área transversal (ecuación 5), y posteriormente con dicho valor y con el caudal, se determinó la velocidad del flujo (ecuación 6). Al dividir la longitud de la tubería por la velocidad de flujo se obtuvo el tiempo de viaje (ecuación 7). Con respecto a los canales de sección rectangular, debido a que ya se conocía el área transversal, se siguió el mismo procedimiento, exceptuando el primer cálculo.

$$A = \pi \frac{D^2}{4} \quad \text{Ecuación 5}$$

Donde,

A: Área transversal de la tubería (m²)

D: Diámetro de la tubería (m)

$$V = \frac{Q}{A} \quad \text{Ecuación 6}$$

Donde,

V: Velocidad de flujo (m/s)

Q: Caudal que fluye por la tubería (m³/s)

A: Área transversal de la tubería (m²)

$$T. \text{viaje} = \frac{L}{V \times 60} \quad \text{Ecuación 7}$$

Donde,

T. viaje: Tiempo de viaje (min)

L: longitud de la tubería (m)

V: Velocidad de flujo (m/s)

Para estructuras como el desarenador, la cadica (caja de distribución de caudales), el reactor de manto de lodos, los filtros descendentes y el tanque de contacto con cloro, el tiempo de retención hidráulico se determinó mediante la ecuación 8, con base en el volumen y el caudal tratado.

$$TRH = \frac{V}{Q \times 60} \quad \text{Ecuación 8}$$

Donde,

TRH: Tiempo de retención hidráulica en la estructura (min)

V: Volumen de la estructura (m³)

Q: Caudal tratado en la estructura (m³/s)

5.5 TOMA Y PROCESAMIENTO DE LAS MUESTRAS PUNTUALES

El muestreo se llevó a cabo la primera semana del mes de agosto del 2016 (01-05 de agosto). Cada día se tomó una muestra puntual en cada sitio de muestreo, teniendo en cuenta los horarios establecidos en base a los TRHs y los tiempos de viajes del agua. Las muestras se recolectaron en recipientes plásticos libres de BPA con capacidad de un litro, debidamente rotulados con el nombre del punto, la fecha y los nombres de los integrantes del equipo de muestreo. Los recipientes se lavaron con agua potable, agua destilada y por último con agua del punto de muestreo. *In situ* se midió la temperatura y el pH de todas las muestras y en el laboratorio se midió cloro libre para las muestras de la salida del reactor (P3) y del Cinara (P4) (figura 11). Las muestras procedentes de bocatoma (P1) y desarenador (P2) se acondicionaron filtrándose al vacío con filtros de nitrato celulosa (Saitouri) de 2,5 micras, posteriormente fueron refrigeradas a 4 °C, para luego ser enviadas en termos de acero inoxidable de un litro al laboratorio Centro Tecnológico del agua (TZW) en Alemania, donde fueron analizadas para determinar las concentraciones de los microcontaminantes.

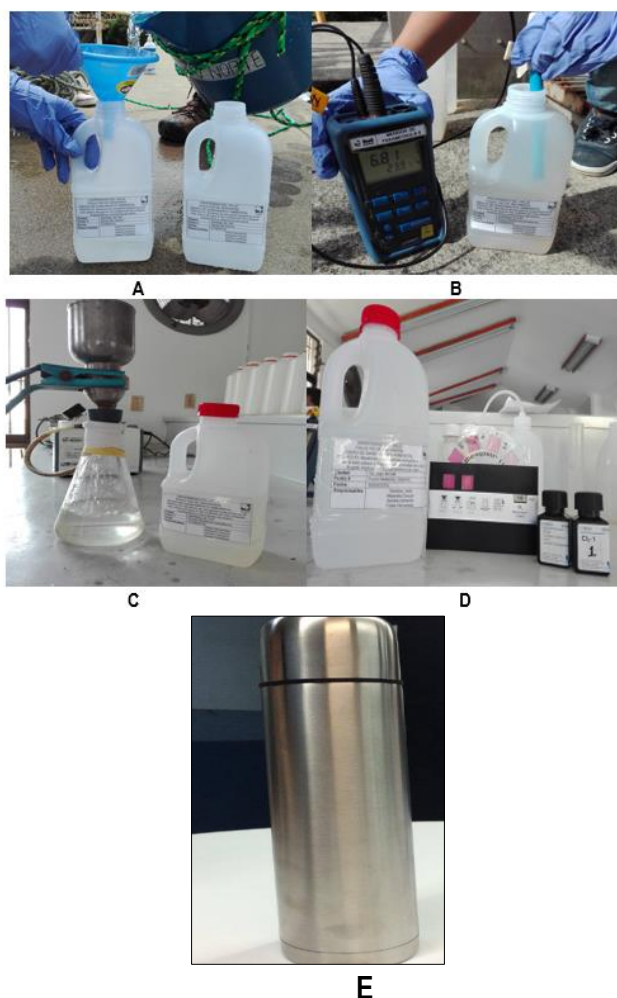


Figura 11 Toma y procesamiento de las muestras

De izquierda a derecha: (A) toma de muestra, (B) medición de pH *in situ*, (C) filtración, (D) medición del cloro libre, (E) Almacenamiento en termos de acero

5.6 MUESTREO PRELIMINAR Y SELECCIÓN DE LOS COMPUESTOS A ANALIZAR

Con el fin de identificar cuales compuestos estaban presentes en los sitios de muestreo se realizó un muestreo preliminar, cuyos resultados permitieron definir qué clase de compuestos se medirían en los muestreos posteriores (Anexo 1). Esta condición se estableció en el marco del proyecto de investigación macro “Monitoreo de Disruptores Endocrinos en el ciclo urbano del agua en las ciudades de Cali y Bogotá: Implicaciones y mecanismos de control”.

El laboratorio Centro Tecnológico del Agua-Alemania (TZW) analizó en dicho muestreo preliminar los compuestos presentados en la Tabla 3, los cuales son agrupados en seis categorías que incluyen cinco grupos de sustancias farmacéuticas y una de disruptores endocrinos. El Grupo I es conformado por los analgésicos, antipiréticos, antirreumáticos, antiepilépticos, agentes hipolipemiantes, tranquilizantes y vasodilatadores. El Grupo II por analgésicos, fármacos antineoplásicos, beta receptores, bronquiolíticos y agentes hipolipemiantes. El Grupo III abarca compuestos utilizados como agentes de contraste para estudios de Rayos X. El grupo IV está conformado por compuestos antibióticos de primera y segunda generación. El Grupo V por compuestos antibióticos de tercera generación. Finalmente, el grupo EDC corresponde a sustancias con capacidad de causar disrupción endocrina, entre las cuales se encuentran las hormonas naturales y sintéticas y nonilfenoles.

Tabla 3 Grupos de microcontaminantes analizados en el laboratorio Centro Tecnológico del Agua, TZW en el muestreo preliminar

Grupo	Compuestos	LD (µg/L)	Compuestos	LD (µg/L)	Compuestos	LD (µg/L)
I	10,11-Dihidro-10,11-dihidroxicarbamazepina Benzafibrato Carbamazepina Ácido clofibrato Diazepam Diclofenaco Etofibrato Fenofibrato	0.010	Fenoprofeno Gabapentina Genfibrozil Ibuprofeno Indometacina Ketoprofeno	0.010	Lamotrigina Naproxeno Oxazepam Paracetamol Pentoxifilina Primidona Venlafaxina	0.010
II	Atenolol Betaxolol Bisoprolol Clenbuterol Ciclofosfamida Dimetilaminofenazona	0.010	Ifosfamida Metoprolol N-acetil-4-Aminoantipirina Fenazona Pindolol	0.010	Propranolol Propifenazona Salbutamol Simvastatina Sotalol Terbutalina	0.010
III	Ácido aminotrizoico Iohexol Iomeprol	0.010	Iopamida Iopromida Ácido Iotalámico	0.010	Ácido ioxáglico Ácido Ioxitalámico	0.010
IV	Amoxicilina Cloranfenicol Claritromicina Cloxacilina Dapsona Dihidrato de eritromicina A Dicloxacilina Azitromicina Furazolidona	0.020 0.010 0.010 0.020 0.010 0.010 0.020 0.010 0.010 0.010	Metronidazol Nafcilina Oleandomicina oxacilina Penicilina G Penicilina V Ronidazol Roxitromicina	0.010 0.020 0.010 0.020 0.020 0.020 0.010 0.010	Espiramicina Sulfadiazina Sulfadimidina Sulfamerazina Sulfametoxazol Trimetoprima Tilosina Virginiamicina	0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.005 0.010 0.010
V	Clortetraciclina Ciprofloxacina Doxiciclina Enoxacina	0.020	Enrofloxacina Meclociclina Norfloxacina	0.020	Ofloxacina Oxytetraciclina Tetraciclina	0.020
EDC	17-beta-estradiol Estrona Estríol	0.0002 0.0002 0.0020	17-alfa-etinilestradiol Mestranol Noretísterona	0.0002 0.0020 0.0020	4-tert-octilfenol 4-iso-nonilfenol Bisfenol A	0.010 0.050 0.010

LD: límite de detección.

Fuente: (Laboratorio TZW)

De los seis grupos de compuestos analizados por el Laboratorio TZW, los grupos I, IV y EDC son de interés para el estudio, debido a la presencia en el muestreo preliminar y su potencial riesgo a la salud.

5.7 ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS

El estudio de las muestras de agua se realizó mediante dos tecnologías, con el fin de determinar los compuestos farmacéuticos, hormonas esteroideas y alquilfenoles, tal como se describe a continuación.

El análisis de residuos farmacéuticos se realizó por medio de HPLC/MS-MS después de la extracción en fase sólida. El procedimiento empleado es el siguiente. Se acidifican 20 ml a un pH de 3 por adición de ácido clorhídrico. Luego se lleva a cabo la extracción en fase sólida sobre 60 mg de material estrato X (Phenomenex). La elución se hace con 4 ml de Acetona y 1.5 ml de metano. Después de la elución el solvente se ha evaporado hasta la sequedad. El residuo seco se reconstituye con 20 μ l de una mezcla 50:50 (v:v) de metanol y acetona y 180 μ l de agua destilada. Luego, se inyecta una alícuota de 60 μ l dentro del sistema HPLC/MS-MS el cual consiste de un cromatógrafo líquido 1260 Infinito de Agilent Technologies acoplado por una interfase electrospray a un espectrómetro de masas API 5500 (AB Sciex). La separación cromatografía se hace en una columna analítica Zorbax Eclipse XDB-C18 (100mm x 2.1 mm, Agilent Technologies) usando una solución de formiato de amonio acuoso a 5 mM (eluyente A) y una solución de formiato de amonio 2 mM en una mezcla 1:2 (v:v) de metano y acetonitrilo (eluyente B) como solventes de elución. El gradiente de elución comienza a 70% del eluyente A, hasta cambios de 100% de eluyente B en el minuto 3, permanece constante hasta el minuto 7 y es ajustado otra vez a 70% del eluyente A entre el minuto 7 y el minuto 8. Después de 5 minutos de tiempo de equilibrio, comienza la próxima carrera. La tasa de flujo del eluyente es 0.2 ml/min y la temperatura de la columna del horno se establece a 30°C. La detección se hace en modo negativo o positivo, dependiendo de las propiedades del analito.

El análisis de las hormonas esteroideas y alquilfenoles se efectuó mediante GC/MS después de la extracción en fase sólida y derivación. Primero, 10 μ l de una solución 50 ng/ μ l de 4-n- nonylfenol en acetona, que es usada como un patrón interno para el procedimiento global, es adicionada a una alícuota de la muestra de agua (1000 ml para aguas potable, subterránea y superficiales y 50 a 200 ml para muestras de agua residual). La extracción en fase sólida automática (Sistema Tekmar AutoTrace) se realiza en cartuchos plásticos llenos con 200 mg de material Bond elut (Varian). Después del paso de enriquecimiento, el material de la fase sólida es secado en una corriente generosa de nitrógeno. La elución es hecha con 4 ml de acetona. La acetona es evaporada a 100 μ l en una corriente de nitrógeno y hasta sequedad en un horno de secado a 80°C. El residuo seco es reconstituido con 100 μ l de una mezcla de reactivos de sililación (N-methyl-N-trimethylsilyltrifluoro acetamide (MSTFA)/2 % trimethyliodo silane). Después de un tiempo de reacción de 20 minutos a 80°C (horno de secado), se lleva a cabo el análisis GC/MC de los derivados en un Sistema Quantum XLS Ultra de Thermo Scientific.

5.8 ESTIMACIÓN DE LA CAPACIDAD DE ELIMINACIÓN DE MICROCONTAMINANTES DE LA PTAP DE PUERTO MALLARINO.

Los resultados obtenidos tras el análisis de las muestras se tabularon y se seleccionaron los compuestos que presentaban concentraciones reportadas por encima del límite de detección en al menos un punto de muestreo, para al menos uno de los cinco días. Los compuestos seleccionados para algunos puntos de muestreo presentaron concentraciones por debajo del límite de detección, por lo que para efectos de análisis y cálculos se tomó el valor del límite de detección.

Teniendo en cuenta la ubicación de los puntos de muestreo, se realizó el análisis de la capacidad de eliminación de microcontaminantes por bloques de tratamiento ya que para algunos casos no fue posible identificar el efecto individual de cada proceso.

5.9 ESTIMACIÓN DEL RIESGO A LA SALUD HUMANA.

La estimación de riesgo a la salud humana se realizó para los compuestos encontrados en el agua potabilizada utilizando la metodología propuesta en el artículo *Occurrence of pharmaceuticals in a water supply system and related human health risk assessment* (de Jesus Gaffney *et al*, 2015). El coeficiente de riesgo (RQ) presentado en la ecuación 9, definido como la razón entre la concentración ambiental medida y el nivel equivalente en agua potable (DWEL por sus siglas en inglés), indica riesgo a la salud si el resultado de la relación es mayor a uno, si es menor a este valor, la concentración detectada no representa riesgo a la salud humana.

$$RQ = \frac{C_s}{DWEL} \quad \text{Ecuación 9}$$

Donde:

Cs = La concentración del microcontaminante medida en campo

DWEL = Nivel equivalente en agua potable calculado

RQ = Coeficiente de riesgo

Por otro lado, el DWEL es definido como la exposición estimada (en µg/L) durante toda la vida a cierto contaminante, sin que éste llegue a causar un efecto adverso a la salud, por lo cual su determinación está en función parámetros como la ingesta diaria aceptable del compuesto, la ingesta de agua potable, peso corporal, entre otros, como se presenta en la ecuación 10 (de Jesus Gaffney *et al*, 2015).

$$DWEL = \frac{ADI * BW * HQ}{DWI * AB * FOE} \quad \text{Ecuación 10}$$

Donde:

ADI = Ingesta diaria aceptable(µg/Kg-día)

BW= Peso corporal de acuerdo a los datos del percentil 50 (kg)

DWI = Ingesta de agua potable según grupo etario (L/d)
AB = Tasa de absorción gastrointestinal (1.0)
FOE = Frecuencia de la exposición (365 días/365 días = 1)
HQ = Coeficiente de peligro (1)

Se asumió que tanto la tasa de absorción gastrointestinal, la frecuencia de exposición y el coeficiente de peligro "HQ" corresponden a un valor de 1, con el fin de proporcionar un valor de seguridad en los datos a determinar ya que dichos valores suponen un mayor riesgo para quien ingiere el agua potable.

6. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

En los muestreos realizados en la PTAP de Puerto Mallarino se detectaron siete microcontaminantes en la bocatoma, de los cuales tres pertenecen al grupo I, uno al grupo IV y tres al grupo EDC. Los siete compuestos encontrados durante el muestreo son:

La 10,11-dihidro-10,11-dihidroxicarbamazepina (CBZ-diol), correspondiente al grupo I, fue detectado en el rango de concentraciones (0.010 a 0.072 $\mu\text{g/L}$), es uno de los principales metabolitos de la Carbamazepina, medicamento utilizado en el tratamiento de la epilepsia. Aproximadamente el 72% de la cantidad oral de la carbamazepina administrada se absorbe en el cuerpo, mientras que el 28% se excreta a través de las heces y orina (Zhang *et al*, 2008). Después de ser absorbida, la Carbamazepina se metaboliza en el hígado hasta en treinta y tres metabolitos (Miao *et al*, 2005). Bernus *et al* (1995) investigó el comportamiento de diferentes metabolitos en la orina de mujeres embarazadas encontrando que el CBZ-diol representa el 34.6% de las concentraciones totales de los componentes de la orina.

El Gemfibrozil, perteneciente al grupo I, fue detectado en el rango de concentraciones (0.028 a 0.043 $\mu\text{g/L}$), es un medicamento utilizado en el tratamiento de la hiperlipidemia para reducir la cantidad de colesterol y triglicéridos presentes en la sangre. Actúa al disminuir la producción de triglicéridos en el hígado. Alrededor del 30% es oxidado en el hígado y el 70% restante se excreta sin cambios por la orina (Alfonso, 2003), por lo cual es común encontrarlo en el agua residual y en cuerpos de agua superficial que reciben descargas de agua sin tratar. Rebollo *et al*, (2011) al estudiar la cuenca del río Llobregat, en España, encontraron Gemfibrozil en concentraciones superiores a 5 $\mu\text{g/L}$ con una ocurrencia del 100% en las muestras y así mismo descubrieron que podía resultar tóxico para algas y peces.

El naproxeno, perteneciente al grupo I, hallado en el rango de concentraciones (0.038 a 0.068 $\mu\text{g/L}$), es un antiinflamatorio indicado para aliviar el dolor, la sensibilidad, inflamación y rigidez en diferentes zonas del cuerpo, es de venta libre. El 95% de una dosis se excreta por orina, principalmente como conjugados de naproxeno y su metabolito inactivo 6-desmetilnaproxeno (Alfonso, 2003), por lo cual se ha encontrado en agua residual en concentraciones entre 5.41 a 21.2 $\mu\text{g/L}$ (Santos *et al*, 2009), así como en agua superficial y agua potable en concentraciones medias inferiores a 0.01 $\mu\text{g/L}$ (Benotti *et al*, 2008). Estudios de eco toxicidad han evidenciado efectos negativos en el crecimiento de poblaciones de algas (*P. subcapitata*) a concentraciones de 31.82 mg/L y efectos en la reproducción de rotíferos (*B. calyciflorus*) y cladóceros (*C. dubia*) tras la exposición prolongada a concentraciones de 0.56 y 0.33 mg/L respectivamente (Isidori *et al*, 2005).

El único farmacéutico antibiótico encontrado en las muestras analizadas fue el Sulfametoxazol (grupo IV), el cual se presentó en concentraciones entre (0.011 a 0.021 $\mu\text{g/L}$), este medicamento es comúnmente recetado para el tratamiento de infecciones de diversa índole, el 50% del compuesto ingerido se excreta por la orina, lo que puede explicar la presencia de esta sustancia en fuentes de agua superficial y agua residual (Alfonso, 2003). Rebollo *et al*, (2011) reportó la presencia de Sulfametoxazol tanto en el río Llobregat como en el río Ebro, en un rango de concentraciones entre 40 ng/L a 5 $\mu\text{g/L}$, además de presentar alto riesgo eco toxicológico para algas.

El estudio reveló también la presencia de compuestos disruptores endocrinos (EDC) como la Estrona, hallada en concentraciones entre (0.0005 a 0.0022 µg/L), la cual es una hormona natural resultante del metabolismo del Estradiol. Junto con el Estriol y el Estradiol comprenden los tres estrógenos naturales más importantes, presente en mayor cantidad en las mujeres posmenopáusicas, aunque también puede estar presente como compuesto activo en diferentes medicamentos cicatrizantes o antivirales, además se puede generar por el metabolismo de medicamentos utilizados en el tratamiento de algunos tipos de cáncer, terapia de reemplazo hormonal, osteoporosis y anticoncepción (Mendoza, 2008). Esta hormona ha sido encontrada en efluentes de plantas de tratamiento y efluentes hospitalarios, lo que favorece su aparición en fuentes de agua superficial (Lishman *et al*, 2006; Peng *et al*, 2008; Thomas *et al*, 2007). Lei *et al* (2013) encontraron que la exposición a Estrona durante las primeras etapas del desarrollo afectaba el crecimiento de la de los peces Medaka.

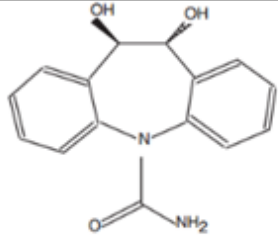
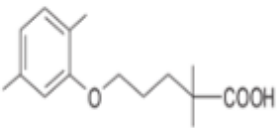
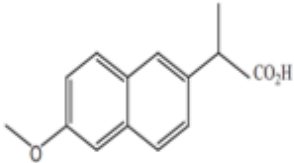
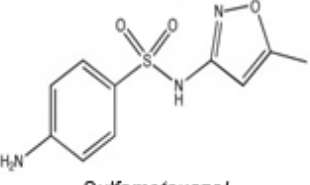
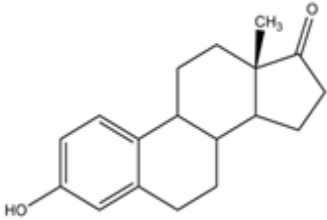
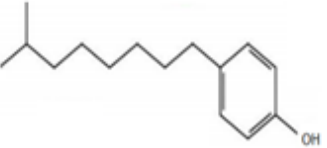
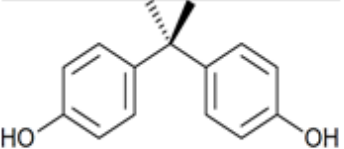
El 4-iso-nonilfenol, se encontró en un rango de (0.078 a 0.22 µg/L) pertenece también al grupo de los EDC es un producto químico orgánico sintético, utilizado como tensioactivo en lubricantes, agentes antiespumantes, fibras desgrasantes, emulsionantes, humectantes y deshumectantes, colorantes y otros productos, utilizado también en plásticos y caucho vulcanizado. La aparición del 4-iso-nonilfenol en el ambiente está relacionado con actividades antropogénicas, los surfactantes nonilfenólicos son la principal fuente de liberación de este compuesto en el medio ambiente. Se ha reportado la presencia de este en concentraciones de hasta 0.89 µg/L en agua dulce, más de 1 µg /L en efluentes de plantas de tratamiento municipales, y hasta 2.76 µg / L en aguas costeras (OEHHA, 2009). El 4-iso-nonilfenol es estrogénico en peces, aves y mamíferos y se describe como un contaminante ambiental con características de disruptor endocrino, en estudios de eco toxicidad con poblaciones de peces (*O. niloticus*) aumentó la frecuencia de las etapas reproductivas en machos y hembras, evidenciando la sensibilidad del sistema reproductor de *O. niloticus* a la estrogenicidad de este compuesto (Rivero *et al*, 2008).

Por último, el Bisfenol A, perteneciente al grupo EDC, que se encontró entre (0.012 a 0.29 µg/L) es un compuesto químico muy utilizado en industrias para fabricar plástico, policarbonato y resinas epoxi, dos sustancias principales en productos como carcasas de dispositivos electrónicos, elementos deportivos, pisos decorativos, envases de alimentos y bebidas, papel térmico, y dispositivos utilizados en el campo de la medicina (García *et al*, 2015). Su presencia en los cuerpos de agua se atribuye a las descargas de aguas residuales tratadas o no, efluentes de tanques sépticos y lixiviados de rellenos sanitarios (Garzón *et al*, 2012). De acuerdo a Crain *et al* (2007) algunos de los efectos del BPA sobre la fauna silvestre son la alteración del proceso de determinación del sexo y de la función gonadal. Por otro lado, en cuanto al efecto del BPA sobre la salud humana, diversos estudios epidemiológicos han reportado una correlación positiva entre altos niveles de BPA en fluidos corporales y la reducción de la probabilidad de fertilización del óvulo, la disminución de la calidad del semen, endometriosis, bajo peso y talla al nacer, entre otros (Rochester, 2013).

Las propiedades fisicoquímicas de estos compuestos tales como el coeficiente de partición octanol/agua (Log Kow), la constante de acidez (pKa) y el peso molecular(M) se presentan en la Tabla 4 y el Anexo 3. Para la búsqueda de esta información y demás datos generales como el número CAS,

se consultó la base de datos PubChem (2016), que forma parte del Centro Nacional de Información Biotecnológica de los Estados Unidos (National Center for Biotechnology Information-NCBI) que a su vez pertenece al Instituto Nacional de Salud de los Estados Unidos (National Institutes of Health-NHI), así como trabajos de diferentes autores relacionados con el tema, artículos de revistas reconocidas y de alto impacto en el campo de la investigación.

Tabla 4. Propiedades fisicoquímicas de los microcontaminantes

Compuesto	Propiedades fisicoquímicas	Compuesto	Propiedades fisicoquímicas
 CBZ-diol	Log Kow = 0.81 (3) pKa = 12.8 (3) M = 270.10 (3)	 Gemfibrozil	Log Kow = 4.77 pKa= 4.5 M = 250.34
 Naproxeno	Log Kow = 3.18 pKa = 4.2 M = 230.26	 Sulfametoxazol	Log Kow = 0.89 pKa ₁ = 1.6 pKa ₂ = 5.7 M =253.28
 Estrona	Log Kow = 3.13 pKa=10.4 (4) M =270.37	 4-iso-Nonilfenol	Log Kow = 5.40 (6) pKa = 10.7 (6) M = 220.35 (5)
		 Bisfenol A	Log Kow=3.32 pKa=9.6 M = 228.29

LogKow: coeficiente de partición octanol-agua, pKa: constante de acidez, M: masa molecular (u.m.a.).

Fuentes: La información no referenciada corresponde a la cita 1. ¹(Pubchem, 2016), ²(Santa Cruz Biotechnology, 2016),

³(Lee *et al*, 2011), ⁴(Mckie *et al*, 2016), ⁵(European Chemical Agency, 2012), ⁶(Office of Environmental Hazard Assessment, 2009).

Las concentraciones de dichos compuestos detectados en el agua cruda, son presentadas en la Tabla 5 por día y por punto de muestreo, aquellas concentraciones inferiores al límite de detección se reportan como <LD.

Tabla 5. Concentraciones encontradas de los microcontaminantes (µg/L)

Fecha	Sitio	CBZ-diol	Gemfibrozil	Naproxeno	Sulfametoxazol	Estrona	4- iso-Nonilfenol	BPA
Agosto 1 del 2016	P1	0.022	0.031	0.055	0.012	0.0007	0.21	0.28
	P2	0.018	0.037	0.052	0.021	0.0006	0.091	0.076
	P3	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0.22	0.27
	P4	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0.012
Agosto 2 del 2016	P1	0.019	0.041	0.055	<LD	0.0022	0.1	0.26
	P2	0.018	0.041	0.051	0.013	0.0009	0.17	0.18
	P3	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0.096	0.2
	P4	0.01	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0.1
Agosto 3 del 2016	P1	0.018	0.043	0.068	0.015	0.0007	0.16	0.26
	P2	0.023	0.043	0.068	0.016	0.0008	0.12	0.085
	P3	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0.1	0.19
	P4	0.072	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Agosto 4 del 2016	P1	0.021	0.04	0.064	<LD	0.0007	0.078	0.099
	P2	0.019	0.041	0.064	0.012	0.0008	0.078	0.1
	P3	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0.053
	P4	0.022	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Agosto 5 del 2016	P1	0.014	0.028	0.038	<LD	0.0005	0.096	0.29
	P2	0.016	0.032	0.052	0.011	0.0007	0.22	0.22
	P3	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0.055
	P4	0.019	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD

Fuente: Laboratorio Water Technology Center- TZW. P1: Bocatoma; P2: Salida del Desarenador 2; P3: Salida del Reactor C; P4: Grifo de suministro Estación CINARA

Con el propósito de evidenciar la variación en la calidad del agua cruda que ingresa a la planta durante la semana de muestreo, se elaboró la Figura 12. En la cual se evidencia la presencia de los siete microcontaminantes en los cinco días de muestreo, aunque en el caso del Sulfametoxazol, en los días 2, 4 y 5 la concentración en la Bocatoma se encontró por debajo del límite de detección (Tabla 5), sin embargo, no es posible asegurar su ausencia, por lo cual se utiliza el valor del límite de detección (LD) para la realización de la gráfica. La presencia de estos compuestos microcontaminantes, especialmente de origen farmacéutico es debida a actividades antrópicas como descargas residuales domesticas directas en el río Cauca o en cuerpos de agua superficiales que desembocan en este, teniendo en cuenta que al ser ingeridos estos no son metabolizados completamente y un porcentaje es expulsado por heces y orina. Por su parte, el Bisfenol A y el 4-iso-nonilfenol, puede deberse a descargas industriales de aproximadamente 533 industrias (galvanoplastia, cosmética, pinturas, cuero etc.) cuyos efluentes presentan sustancias como fenoles, pentaclorofenol y metales pesados que llegan al canal sur y posteriormente al río Cauca (Pérez, 2013). Por otro lado, en la Figura 12 se puede observar que las concentraciones de CBZ-diol, Gemfibrozil, Naproxeno, Sulfametoxazol no variaron

significativamente, mientras que el 4-iso Nonilfenol y el Bisfenol A fueron los que presentaron mayor variabilidad, lo cual puede deberse a que la composición del agua residual industrial presenta mayor variación en comparación al agua residual domestica que tiende a mantener una composición típica (Ramalho, 1990). Actualmente, la PTAP modifica algunos parámetros operacionales como la dosis de cloro o cloruro férrico en función del contenido de la turbiedad u oxígeno disuelto, sin contemplar la presencia o concentración de los microcontaminantes.

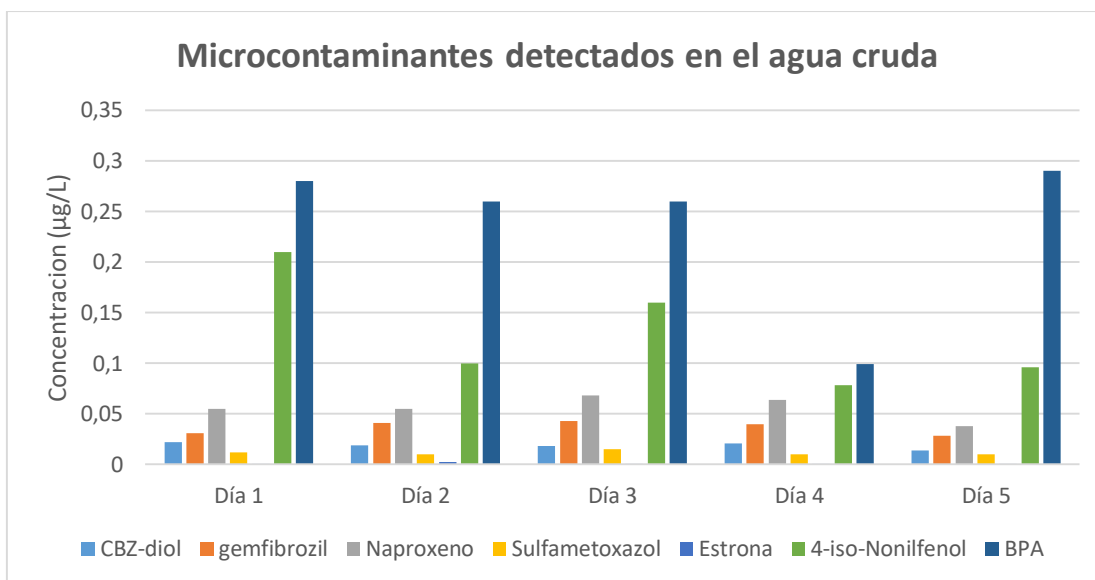


Figura 12. Comportamiento de los microcontaminantes en el agua cruda del río Cauca

La ocurrencia de estos microcontaminantes durante la semana de muestreo, puede ser observada en la Tabla 6, es válido aclarar que se considera como ocurrencia la aparición de los microcontaminantes en concentraciones por encima del límite de detección.

Tabla 6. Ocurrencia de los microcontaminantes

Fecha	Sitio	I			IV	EDC		
		Antiepiléptico	Antilipémico	AINE	Antibiótico	Hormona	Nonilfenoles	
		10,11-dihidro-10,11-dihidroxycarbamazepina	Gemfibrozil	Naproxeno	Sulfametoxazol	Estrona	4-iso-Nonilfenol	Bisfenol A
Agosto 1 del 2016	P1	X	X	X	X	X	X	X
	P2	X	X	X	X	X	X	X
	P3						X	X
	P4							X
Agosto 2 del 2016	P1	X	X	X		X	X	X
	P2	X	X	X	X	X	X	X
	P3						X	X
	P4	X						X
Agosto 3 del 2016	P1	X	X	X	X	X	X	X
	P2	X	X	X	X	X	X	X
	P3						X	X
	P4	X						
Agosto 4 del 2016	P1	X	X	X		X	X	X
	P2	X	X	X	X	X	X	X
	P3							X
	P4	X						
Agosto 5 del 2016	P1	X	X	X		X	X	X
	P2	X	X	X	X	X	X	X
	P3							X
	P4	X						
Ocurrencia		14/20 (70%)	10/20 (50%)	10/20 (50%)	7/20 (35%)	10/20 (50%)	14/20 (70%)	17/20 (85%)

P1: Bocatoma; P2: Salida del Desarenador 2; P3: Salida del Reactor C; P4: Grifo de suministro Estación CINARA

Los compuestos con mayor ocurrencia fueron el Bisfenol A, el 4-iso Nonilfenol y la 10,11-dihidro-10,11-dihidroxycarbamazepina, con un 85%, 70% y 70% respectivamente, los cuales corresponden a dos nonilfenoles y un antiepiléptico. Mientras que el compuesto con menor ocurrencia fue el antibiótico Sulfametoxazol, con un 35%. Así mismo, se pudo observar que en Bocatoma estuvieron presentes en los cinco muestreos todos los compuestos, excepto el Sulfametoxazol, que solo se presentó en el primer y tercer muestreo, por otro lado, en el agua potable el metabolito de la carbamazepina se reportó en cuatro muestreos y el Bisfenol A se presentó en dos muestreos. La presencia de microcontaminantes en el agua cruda representa un riesgo potencial para la salud de organismos acuáticos, mientras que la presencia de estos compuestos en el agua potable indica una eliminación incompleta de los mismos durante el proceso de potabilización.

En la tabla 7 se presentan los porcentajes de eficiencias de eliminación de microcontaminantes por día de muestreo, realizada a partir de la tabla 5, la cual permite observar el desempeño de la PTAP en la reducción de las concentraciones de los compuestos entre las etapas de muestreo.

Tabla 7. Eficiencias de eliminación (%) de microcontaminantes por día de muestreo

Fecha	Sitio	CBZ-diol	Gemfibrozil	Naproxeno	Sulfametoxazol	Estrona	4- iso- Nonilfenol	BPA
Agosto 1 del 2016	P1-P2	18	1	5	0	14	57	73
	P1-P3	55	68	82	17	71	0	4
	P1-P4	55	68	82	17	71	76	96
Agosto 2 del 2016	P1-P2	5	0	7	0	59	0	31
	P1-P3	47	76	82	N.D.	91	4	23
	P1-P4	47	76	82	N.D.	91	50	62
Agosto 3 del 2016	P1-P2	0	0	0	0	0	25	67
	P1-P3	44	77	85	33	71	38	27
	P1-P4	0	77	85	33	71	69	96
Agosto 4 del 2016	P1-P2	10	0	0	0	0	0	0
	P1-P3	52	75	84	N.D.	71	36	46
	P1-P4	0	75	84	N.D.	71	36	90
Agosto 5 del 2016	P1-P2	0	0	0	0	0	0	24
	P1-P3	29	64	74	N.D.	60	48	81
	P1-P4	0	64	74	N.D.	60	48	97

N.D.= Compuesto no detectado ni en bocatoma, ni en los puntos de muestreo.

El análisis de las eficiencias de eliminación se llevó a cabo comparando las concentraciones de las etapas del muestro con la concentración inicial en la bocatoma, por ende, el porcentaje resultante en la comparación P1-P4, representa la eficiencia de eliminación de todo el tratamiento convencional llevado a cabo en la planta. El promedio de eficiencia de eliminación más alta obtenida en la planta durante la semana de muestreo fue de 68%, para el día 02 de agosto. El tratamiento con carbón activado, pese a los antecedentes presentados resulto ser el menos eficiente, con un rango de promedio de eficiencia de eliminación entre 1.67 a 24% y las mejores eficiencias se obtuvieron tras la adsorción con carbón activado, precloración, floculación, coagulación y sedimentación (P1-P3) con un rango promedio de 42.43 a 53.83%. Durante el muestreo, los compuestos CBZ-diol y 4-iso Nonilfenol tuvieron la mayor eficiencia en el primer día de muestreo (55% y 76% respectivamente), el Gemfibrozil alcanzó las mayores eficiencias de eliminación durante el segundo, tercer y cuarto día (75 a 77%), el Naproxeno por su parte obtuvo los porcentajes más altos el tercer y cuarto día (84 a 85%), la Estrona alcanzó su mayor eliminación el segundo día (91%) y finalmente, el BPA en el primer, tercer y quinto

día de muestreo alcanzó sus mayores eficiencias de eliminación (96 a 97%), siendo además el compuesto que tuvo el mayor promedio de eliminación (88.2%), aunque estuvo presente en dos de los días en las muestras de agua potable, por encima del límite de detección, seguido del Naproxeno (81.4%) y la Estrona (72.8%)

Por otra parte, con el objetivo de analizar el comportamiento de los microcontaminantes y la variación de sus concentraciones a lo largo del tren de tratamiento de la PTAP en cada día de muestreo, se elaboró la Figura 13 a partir de la Tabla 5. En los casos donde la concentración fue inferior a los límites de detección (<LD) se asignó el respectivo valor del límite de detección, para introducir un factor de seguridad y facilitar los cálculos posteriores. En la Tabla 3, se presentaron los LD correspondientes a los compuestos analizados por el laboratorio TZW.

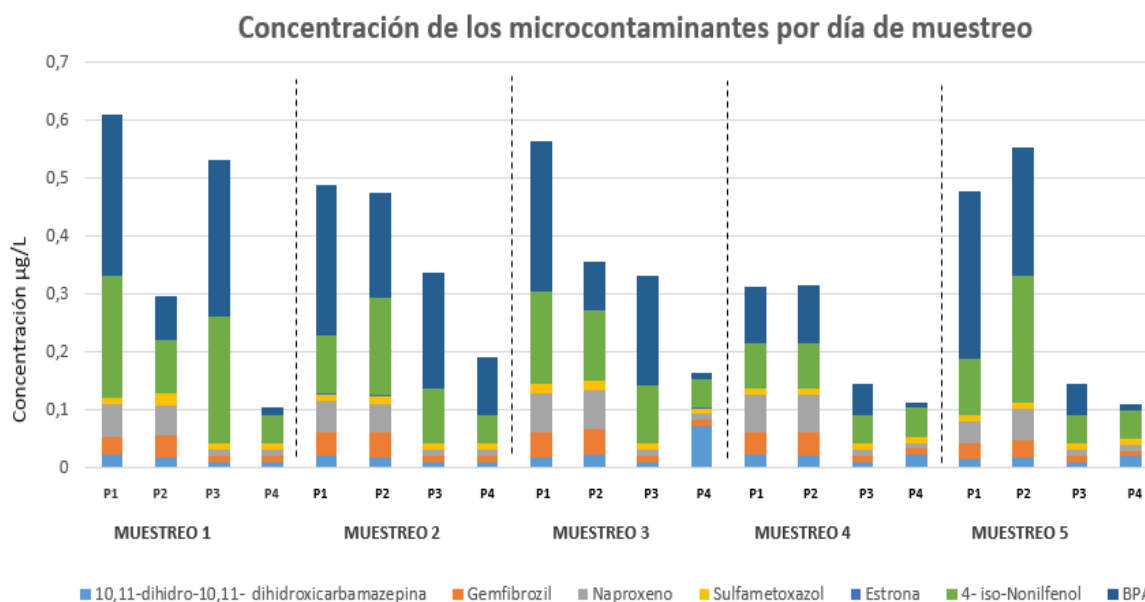


Figura 13 Concentración de los microcontaminantes por día de muestreo

P1: Bocatoma; P2: Salida del Desarenador 2; P3: Salida del Reactor C; P4: Grifo de suministro Estación CINARA

La Figura 13 permite observar que los muestreos 2, 3 y 4, correspondientes a los días 02, 03 y 04 de agosto presentaron el comportamiento esperado, ya que la concentración de los compuestos a través de cada uno de los puntos muestreados presenta una tendencia a disminuir o permanecer estable, en el caso de los muestreos 1 y 5 el comportamiento de la concentración no presentó la misma tendencia; sin embargo, para los cinco muestreos se evidencia que la concentración disminuye entre P1, P3 Y P4. Así mismo, se observa una gran reducción de la concentración de los microcontaminantes entre la muestra de agua cruda (P1) y la de agua potable (P4), lo que indica un impacto positivo de la PTAP en la eliminación de estos compuestos.

Debido a que el comportamiento de las concentraciones de los microcontaminantes difiere entre los muestreos 1 y 5 y 2,3 y 4 (Figura 13), se decidió realizar el análisis de los resultados con base a la medida de tendencia central (promedio o mediana) de las concentraciones, siguiendo las especificaciones de la estadística descriptiva, como se muestra en el Anexo 2. Las concentraciones medias de los compuestos por punto de muestreo, así como sus principales parámetros estadísticos se presentan en la Tabla 8.

Tabla 8. Concentraciones de los microcontaminantes – Medida de tendencia central

Compuestos	Concentraciones (µg/L)							
	P1	Estadísticos*	P2	Estadísticos	P3	Estadísticos	P4	Estadísticos
CBZ-diol	0.019	n:5; CV:0.17	0.019	n:5; CV:0.14	0.010	n:5; CV: 0	0.019	n:5; CV:0.98
Gemfibrozil	0.037	n:5; CV:0.18	0.039	n:5; CV:0.11	0.010	n:5; CV:0	0.010	n:5; CV:0
Naproxeno	0.055	n:5; CV:0.21	0.057	n:5; CV:0.14	0.010	n:5; CV:0	0.010	n:5; CV:0
Sulfametoxazol	0.011	n:5; CV:0.19	0.013	n:5; CV:0.28	0.010	n:5; CV:0	0.010	n:5; CV:0
Estrona	0.0007	n:5; CV:0.73	0.0008	n:5; CV:0.15	0.0002	n:5; CV: 0	0.0002	n:5; CV:0
4- iso-Nonilfenol	0.100	n:5; CV:0.43	0.120	n:5; CV:0.43	0.096	n:5; CV:0.67	0.050	n:5; CV:0
Bisfenol A	0.260	n:5; CV:0.33	0.100	n:5; CV:0.48	0.190	n:5; CV:0.62	0.010	n:5; CV:1.41

Estadísticos*: parámetros estadísticos. n: número de muestras. CV: coeficiente de variación. P1: Bocatoma; P2: Salida del Desarenador 2; P3: Salida del Reactor C; P4: Grifo de suministro Estación CINARA

Con base en la información presentada en la Tabla 8, es posible elaborar la Tabla 9, donde se establece la presencia de microcontaminantes y el rango de concentraciones en cada sitio de muestreo. Es importante aclarar que se consideraron como presentes los compuestos con concentraciones medias superiores al límite de detección.

Tabla 9. Microcontaminantes a través del tren de tratamiento

Punto de muestreo	Presencia de microcontaminantes (%)	Microcontaminantes Presentes	Bloque de tratamiento	Rango de concentraciones (µg/L)
P1	(7/7) 100.00	CBZ-diol, Gemfibrozil, Naproxeno, Sulfametoxazol, Estrona, 4-iso-Nonilfenol, Bisfenol A	Sin tratamiento	(0.0007-0.260)
P2	(7/7) 100.00	CBZ-diol, Gemfibrozil, Naproxeno, Sulfametoxazol, Estrona, 4-iso-Nonilfenol, Bisfenol A	Adsorción con carbón activado	(0.0008-0.120)
P3	(2/7) 28.57	4-iso-Nonilfenol, Bisfenol A	Adsorción con carbón activado, Precloración, Floculación, Coagulación, Sedimentación	(0.0002-0.190)
P4	(1/7) 14.29	CBZ-diol	Cloración Intermedia, Filtración Rápida, Desinfección	(0.0002-0.050)

P1: Bocatoma; P2: Salida del Desarenador 2; P3: Salida del Reactor C; P4: Grifo de suministro Estación CINARA

El rango de concentraciones de microcontaminantes en la bocatoma (P1) osciló entre 0.0007 y 0.260 µg/L, mientras que a la salida del desarenador (P2) se presentaron concentraciones entre 0.0008 y 0.120 µg/L (Tabla 9), lo que indica un efecto positivo de la aplicación del CAP en la eliminación de algunos microcontaminantes.

Así mismo, con base en la Tabla 8, es posible analizar el efecto de la aplicación de CAP sobre la eliminación de cada uno de los compuestos en estudio. De los cuales, el Bisfenol A fue el único que presentó disminución notoria en su concentración. Este microcontaminante se caracteriza por poseer un alto valor de log Kow (Tabla 4), lo que le confiere un carácter hidrófobo (Huerta-Fontela *et al*, 2011), ello podría explicar la disminución en su concentración, teniendo en cuenta que las interacciones hidrofóbicas constituyen el principal mecanismo de eliminación de los compuestos orgánicos mediante adsorción con carbón activado (Jung *et al*, 2015); (Nam *et al*, 2014). Sin embargo, es importante resaltar que el compuesto no se eliminó en su totalidad.

El bajo desempeño del tratamiento con CAP, evidenciado en la eliminación incompleta del BPA y la escasa eliminación de los otros microcontaminantes, puede ser explicado por la influencia de diversos factores, entre los que destacan la presencia de materia orgánica disuelta (MOD) en el agua cruda, que compite por los sitios de adsorción del carbón activado (Nam *et al*, 2014; Jung *et al*, 2015) y las

bajas concentraciones de los microcontaminantes en bocatoma, de manera que las probabilidades de que interactuasen con el carbón activado y por tanto la posibilidad de ser eliminados se pudo ver afectada significativamente (Nam *et al*, 2014 ; Jung *et al*, 2015). De esta manera, es posible que el BPA, al ser el compuesto hidrófobo con mayor concentración, haya alcanzado una mayor remoción con el adsorbente.

Por otro lado, el 10,11-dihidro-10,11-dihidroxicarbamazepina (CBZ-diol) y el Sulfametoxazol, compuestos identificados como hidrofílicos (Huerta-Fontela *et al*, 2011), no fueron afectados por la aplicación de CAP. Esto coincide con lo planteado por Westerhoff *et al* (2005), quienes encontraron que el carbón activado es más efectivo para eliminar compuestos hidrófobos que hidrofílicos o polares.

La baja efectividad del CAP hasta la salida del desarenador (P2), contrasta con lo planteado por autores como Adams *et al* (2002), Westerhoff *et al* (2005) y Nam *et al* (2014). La diferencia en los resultados puede deberse a las bajas dosis de CAP empleadas en la planta Puerto Mallarino (1.5 mg/L) (Anexo 4) y al poco tiempo de contacto entre el CAP y los microcontaminantes (aproximadamente 17 min) hasta este punto. Por ejemplo, Nam *et al* (2014) obtuvieron eficiencias mayores al 90% en la eliminación de microcontaminantes con dosis de 30 mg/L de CAP y un tiempo de contacto de 4 horas en muestras de agua con contenido de materia orgánica; mientras que, Adams *et al* (2002) al aplicar una dosis de CAP de 10 mg/L alcanzaron eficiencias entre 49 y 73% en la eliminación de compuestos farmacéuticos presentes en el agua de río; por su parte, Westerhoff *et al* (2005) encontraron eficiencias entre 40 y 90 % para la eliminación de compuestos disruptores endocrinos con una dosis de 5 mg/L de CAP y un tiempo de contacto de 4 horas en muestras de agua con presencia de materia orgánica. No obstante, Choi *et al* (2006) obtuvieron bajas eficiencias de eliminación del BPA entre el 15 y 40 % para dosis de CAP de 3 a 10 mg/L con un tiempo de contacto de 15 min. Por tanto, la dosis de carbón activado y el tiempo de contacto parecen ser factores determinantes.

Por otro lado, el pH es un factor importante que influye en el proceso de adsorción, debido a que afecta la estabilidad y la forma química de los microcontaminantes, así como las características superficiales del carbón activado, por su parte la temperatura puede afectar la solubilidad y la difusión de los compuestos en el agua y por ende la efectividad de adsorción del CAP (Jung *et al*, 2015). Nam *et al* (2014) reportó que a temperaturas cercanas a los 5 °C la difusión de los microcontaminantes hidrófobos se reduce y por ende se dificulta su ingreso a los poros del carbón activado. No obstante, en el presente estudio, el pH y temperatura a la salida del desarenador oscilaron en los rangos de 6.9 a 7.0 unidades y de 22.3 a 23.7°C respectivamente (Anexo 5), por ende, al no presentarse cambios significativos de estos parámetros durante el periodo de muestreo en el presente estudio, no es posible concluir si estos parámetros afectaron o no la eliminación de los microcontaminantes en el desarenador.

Se espera que el CAP usado en la planta Puerto Mallarino no quede retenido en el desarenador, sino que continúe a la siguiente etapa del tratamiento. Esto se debe a que el 100% de sus partículas tienen un tamaño inferior al de la partícula más pequeña que es retenida en un desarenador (0,2 mm) (Organización Panamericana de la Salud, 2005) (Sulfoquímica S.A., 2011). Por tanto, es probable que continúe hasta el reactor de manto de lodos e inclusive hasta los filtros rápidos, ya que, tal como lo establece Ramírez (2008) se ha encontrado en los precipitados de la coagulación, los residuos de carbón activado, además de diversidad de materia orgánica e inorgánica quedan retenidos en los

clarificadores y los filtros. Con la diferencia que en los últimos la concentración de estos residuos es más baja. No obstante, es importante resaltar que se desconoce si el carbón activado ya se ha saturado al salir del desarenador.

Las muestras tomadas en el siguiente punto de muestreo (P3) ubicado en la salida del reactor de manto de lodos, permiten analizar el efecto combinado de la precloración, coagulación, floculación, sedimentación y posiblemente la acción del carbón activado en la eliminación de los microcontaminantes. En la Tabla 9, se puede observar que, durante los cinco días de muestreo, los compuestos CBZ-diol, Gemfibrozil, Naproxeno, Sulfametoxazol y Estrona estuvieron por debajo del límite de detección y el rango de concentración en este sitio fue de 0.0002 y 0.190 µg/L.

Al comparar la presencia de microcontaminantes en bocatoma (P1), salida del desarenador (P2) y salida del reactor de manto de lodos (P3), se puede evidenciar que el tratamiento solo con CAP no redujo la concentración de ningún compuesto hasta el límite de detección, mientras que los tratamientos combinados junto con la precloración, coagulación y clarificación contribuyeron para alcanzar estos límites en cinco de los siete compuestos que ingresaron a la planta (Tabla 9). Indicando un efecto positivo de los tratamientos aplicados en la calidad del agua.

De acuerdo a Westerhoff et al (2005), a un pH de 5,5 la especie de cloro dominante es el ácido hipocloroso, representando cerca del 99% del cloro libre. Esta especie es un oxidante más fuerte que el anión hipoclorito. En el presente estudio, el rango del pH en la salida del reactor fue de 4.7 a 5.1 unidades (Anexo 5), por tanto, se espera que el cloro libre en forma de ácido hipocloroso estuviese presente y haya una alta reactividad.

La reducción de la concentración de los compuestos por debajo del límite de detección se puede explicar teniendo en cuenta su estructura molecular y sus grupos funcionales, lo cual ejerce una influencia sobre la reactividad del cloro. La CBZ-diol presenta dos anillos aromáticos y dos grupos hidroxilo, el Naproxeno contiene dos anillos aromáticos y un grupo carboxilo, el Sulfametoxazol en su estructura exhibe un anillo aromático activado por un grupo amino, el Gemfibrozil cuenta con un anillo aromático y un grupo carboxilo y la Estrona dispone un anillo fenólico (Tabla 4).

La disminución de la concentración de los microcontaminantes mencionados resulta coherente con lo planteado por Westerhoff *et al* (2005) y Jung *et al* (2015), quienes han indicado que el cloro reacciona con compuestos que contengan anillos aromáticos activados por grupos funcionales como hidroxilo y amino y con bajos valores de pKa, principalmente a través de una reacción entre el ácido hipocloroso y el anión deprotonado. Los estudios también han señalado, que los compuestos aromáticos son más reactivos que los alifáticos y que el orden de reactividad de los grupos funcionales tanto para compuestos aromáticos como alifáticos es el siguiente: Tiol>amino> hidroxilo>carboxilo.

Además, otro factor que favorece la eliminación de microcontaminantes con cloro, de acuerdo a Jung *et al* (2015), es el bajo valor de pKa, lo cual se evidenció en el Gemfibrozil, Naproxeno y Sulfametoxazol, cuyos valores de pKa (Tabla 4) se encuentran por debajo del pH de las muestras del reactor. Por tanto, al ser mayor el pH del agua que el pKa de los microcontaminantes, se espera que se presente una mayor proporción de especies deprotonadas de los compuestos, de acuerdo a lo planteado por Umland y Bellama (2000). Situación que habría favorecido su reacción y eliminación con el cloro libre.

Teniendo en cuenta los resultados encontrados en la literatura (Chen *et al*, 2013; Choi *et al*, 2006) acerca de la eliminación de BPA y 4- Nonilfenol por medio de la cloración, se esperaba evidenciar una reducción en sus concentraciones, considerando que en esta etapa del tratamiento se ha aplicado la dosis más alta de cloro; sin embargo, las concentraciones se mantuvieron relativamente estables en comparación a las de la etapa anterior. Lo cual, se puede explicar debido a las bajas concentraciones de ambos compuestos en el agua cruda, ya que Chen *et al* (2013), encontró que las altas eficiencias de eliminación de Nonilfenol y BPA se obtienen cuando las concentraciones de los compuestos en el agua cruda son más altas.

Por otro lado, se analizó el posible efecto de la coagulación-floculación-sedimentación en la eliminación de los microcontaminantes estudiados. Como se ha mencionado, las muestras en la salida del reactor de manto de lodos, permiten evidenciar una disminución en la concentración de cinco compuestos, de los cuales, dos son hidrofílicos (CBZ-diol y Sulfametoxazol) y tres son de carácter hidrófobo (Gemfibrozil, Naproxeno y Estrona). Stackelberg *et al* (2007) plantea que la eliminación a través de la coagulación puede lograrse a través de dos mecanismos diferentes, relacionados con la naturaleza de microcontaminantes.

En el caso del Gemfibrozil, Naproxeno y Estrona, dado su carácter hidrófobo, podrían eliminarse a través del mecanismo de partición o adsorción en los sólidos suspendidos o en los precipitados de hidróxido de hierro formados durante la coagulación, conforme a lo planteado por Stackelberg *et al* (2007). Sin embargo, para los compuestos BPA y Nonilfenol no se encontró reducción en su concentración considerable pese a también presentar características hidrófobas, lo cual concuerda con los resultados obtenidos por Stackelberg *et al* (2007) para estos dos compuestos. Por otro lado, el Sulfametoxazol, podría eliminarse a través de un proceso de hidrólisis ácida provocada por el descenso del pH durante la coagulación, tal como lo propone Stackelberg *et al* (2007).

Sin embargo, diferentes autores obtuvieron bajas eficiencias de eliminación de microcontaminantes por medio de este tipo de tratamiento (Westerhoff *et al*, 2005; Ternes *et al*, 2002; Stackelberg *et al*, 2007). Westerhoff *et al* (2005), empleó dosis de FeCl_3 de 10 a 13 mg/L, similar a las empleadas en el presente estudio (12 a 16 mg/L) (Anexo 4), obteniendo eficiencias de reducción en la concentración de Sulfametoxazol, Naproxeno, Estrona y Gemfibrozil, inferiores al 20 %. Así mismo, Stackelberg *et al*, (2007), empleando una dosis de FeCl_3 entre 20 y 40 mg/L, obtuvo una eficiencia del 33% en la reducción de la concentración del Sulfametoxazol, y no encontró variación en las concentraciones de BPA y Nonilfenol.

Si se considera el posible efecto del CAP en esta etapa, el tiempo de contacto sería cercano a 3 horas, lo cual pudo haber intervenido en la eliminación de los compuestos con características hidrófobos, tales como Gemfibrozil, Naproxeno y Estrona, sin embargo, otros compuestos como el 4-Iso-nonilfenol o el BPA, no presentaron reducción en la concentración pese a ser compuestos también hidrófobos. Lo cual permite plantear una posible saturación del CAP, debido a la dosis empleada y el contacto previo con la materia orgánica y los microcontaminantes que llevo a la reducción del BPA entre P1 y P2. Lo que puede indicar, el efecto obtenido en este punto sería debido a la clarificación y cloración.

No obstante, en esta etapa del muestreo no es posible determinar el efecto individual de los tratamientos sobre la eliminación de los microcontaminantes. Por lo tanto, no podría afirmarse con certeza cuál fue el que contribuyó en mayor medida a la eliminación de los mismos.

Por último, las muestras obtenidas en el punto cuatro (P4) correspondientes a agua potabilizada permiten analizar el efecto de la cloración intermedia, la filtración y la postcloración. En esta etapa se consideran como compuestos de interés el CBZ-diol, el 4-Iso-nonilfenol y el BPA, los cuales presentaron cambios importantes en su concentración respecto a la etapa anterior. Los cuatro compuestos restantes, permanecieron con concentraciones por debajo del límite de detección (Tabla 9)

Nakada *et al* (2007) encontró que la filtración resultó ser menos efectiva para eliminar compuestos hidrofílicos obteniendo eficiencias menores al 50%, comparado con la filtración de compuestos hidrofóbicos, los cuales presentaron eficiencias superiores al 80%. Lo observado por Nakada *et al*. (2007) concuerda con lo encontrado después de la filtración en el presente estudio, la cual permitió reducir la concentración los compuestos hidrofóbicos BPA y 4-Iso-nonilfenol, disminuyendo sus concentraciones por debajo de los límites de detección. Además, teniendo en cuenta lo analizado anteriormente sobre el efecto del cloro en la eliminación del BPA y el 4-iso-nonilfenol, se considera que la reducción en la concentración de estos compuestos es debido al efecto de la filtración con arena y antracita.

El CBZ-diol es un compuesto con alta movilidad y estabilidad en el ambiente, aunque se considera farmacéuticamente inactivo (Miao *et al*, 2005), de ahí, que la concentración de este metabolito permaneciera casi constante a lo largo de todo el tren de tratamiento. Adicionalmente, las reacciones metabólicas producen en general un aumento en la polaridad de la molécula, lo que le confiere características hidrofílicas al CBZ-diol (Arco, 1997). Soufan *et al*, (2013) estudio los productos de transformación de la Carbamazepina tras ser sometida a procesos de cloración y encontró que a pH cercanos a la neutralidad sus metabolitos tienden a acumularse en el agua en exceso de cloro, lo cual explicaría el aumento en la concentración del compuesto tras la aplicación de la cloración intermedia y la post cloración.

6.1 ESTIMACIÓN DEL RIESGO A LA SALUD DE LOS MICROCONTAMINANTES HALLADOS EN AGUA POTABLE

Para determinar el coeficiente de riesgo “RQ” de los microcontaminantes hallados en el agua potable (CBZ-diol y BPA), se inició con el cálculo del nivel equivalente de agua potable “DWEL - *Drinking Water Equivalent Level*”. Para ello, se establecieron el peso corporal (BW), y la ingesta diaria de agua potable (DWI), correspondientes a diferentes grupos etarios de la población colombiana (Tabla 10). Para mayor información sobre los datos de peso corporal consultar Anexo 6 y Anexo 7.

Tabla 10. Peso corporal promedio e ingesta de agua potable por grupo etario

Edad	BW: Peso Corporal Percentil 50 (kg) ¹		DWI: Ingesta de agua potable (L/d) ²	
	Mujer	hombre	mujer	Hombre
0-6 meses	7.5	8	0.7	0.7
6 -12 meses	9.5	10.1	0.8	0.8
1-2 años	12	12.5	1.2	1.2
2-3 años	14	14.5	1.3	1.3
4-8 años	27	27.5	1.6	1.6
9-13 años	48	48	1.6	1.8
14-18 años	55	55	1.8	2.6
> 18 años	62	67	3	3

Fuente:¹(Instituto Cardioinfantil, 2013), ² (Hernández *et al*, s.f.)

Considerando que los valores del coeficiente de peligro (HQ), frecuencia de exposición (FOE), y proporción de absorción gastrointestinal (AB), necesarios para calcular el DWEL, se establecieron previamente en la metodología y son valores fijos para ambos compuestos, se procedió a determinar los respectivos valores de ingesta diaria aceptable (ADI).

Los valores de ADI para los microcontaminantes fueron tomados de la literatura (Tabla 11). Sin embargo, para el CBZ-diol, metabolito de la carbamazepina, se empleó el del compuesto parental, debido a que no fue posible encontrarlo en las fuentes bibliográficas.

Tabla 11. Valores de ADI de los microcontaminantes

Microcontaminantes	ADI (µg/kg.d)
CBZ-diol ¹	0.3
BPA ²	4

Fuente: ¹(de Jesus Gaffney *et al*, 2015), ²(European Food Safety Authority, 2016)

A partir de los datos recopilados, y considerando las concentraciones promedio de los microcontaminantes detectados en el agua potable, se calcularon el DWEL y el RQ. Los resultados se presentan en la Tabla 12.

Tabla 12. Valores de DWEL y RQ para los microcontaminantes

Edad	Microcontaminante	Mujeres		Hombres	
		DWEL (µg/L)	RQ	DWEL (µg/L)	RQ
0-6 meses	CBZ-diol	3.35	8.06E-03	3.57	7.56E-03
	BPA	44.64	6.27E-04	47.62	5.88E-04
6 -12 meses	CBZ-diol	3.71	7.28E-03	3.95	6.84E-03
	BPA	49.48	5.66E-04	52.60	5.32E-04
1-2 años	CBZ-diol	3.13	8.64E-03	3.26	8.29E-03
	BPA	41.67	6.72E-04	43.40	6.45E-04
2-3 años	CBZ-diol	3.37	8.02E-03	3.49	7.75E-03
	BPA	44.87	6.24E-04	46.47	6.02E-04
4-8 años	CBZ-diol	5.27	5.12E-03	5.37	5.03E-03
	BPA	70.31	3.98E-04	71.61	3.91E-04
9-13 años	CBZ-diol	9.38	2.88E-03	8.33	3.24E-03
	BPA	125.00	2.24E-04	111.11	2.52E-04
14-18 años	CBZ-diol	9.55	2.83E-03	6.61	4.08E-03
	BPA	127.31	2.20E-04	88.14	3.18E-04
> 18 años	CBZ-diol	6.46	4.18E-03	6.98	3.87E-03
	BPA	86.11	3.25E-04	93.06	3.01E-04

Al calcular el potencial riesgo a la salud por medio de los coeficientes de riesgo “RQ”, se obtuvo que el mayor RQ calculado fue de 8.64×10^{-3} para niñas en un rango de edad de 1-2 años, asociado al CBZ-diol como se muestra en la Tabla 12. Con respecto al BPA, el valor más alto de RQ (6.72×10^{-4}) se obtuvo para el grupo etario de niñas entre los 1 y 2 años. Dichos valores son considerablemente inferiores a 1, por ende, estos microcontaminantes no representan por sí solos un riesgo para la población. No obstante, se debe de considerar el posible efecto conjugado de los microcontaminantes, ya que podrían tener efectos sinérgicos adversos sobre la salud. Por lo cual es importante continuar con los monitoreos de estos compuestos del agua potable.

7. CONCLUSIONES

- Se identificaron siete microcontaminantes presentes en el agua captada en la bocatoma de la PTAP Puerto Mallarino (10,11-Dihidro-10,11-dihidroxicarbamazepina, Gemfibrozil, Naproxeno, Sulfametoxazol, Estrona, 4-iso-Nonilfenol, Bisfenol A), de los cuales cinco corresponden a compuestos farmacéuticos y dos a fenoles, en un rango de concentraciones de 0.0005 µg/L a 0.29 µg/L, sin embargo, debido al alcance del trabajo no se descarta la presencia de compuestos que pertenezcan a los grupos que no fueron evaluados (II, III y V), ni aquellos que pudiesen estar presentes en concentraciones inferiores a los límites de detección.
- El tratamiento convencional empleado en la planta de potabilización de Puerto Mallarino no fue diseñado con el propósito de eliminar microcontaminantes, no obstante, los datos del presente estudio muestran que se logró disminuir la concentración de la mayoría de los compuestos detectados en bocatoma hasta valores por debajo del límite de detección, condición que se dio a lo largo de a lo largo de todo el tren de tratamiento.
- Los siete microcontaminantes detectados en bocatoma persistieron en las muestras tomadas a la salida del desarenador, sin embargo, se evidenció una notable reducción en la ocurrencia y concentración de los mismos en las muestras tomadas a la salida del reactor de manto de lodos. Finalmente, en el agua potable solamente se detectó 10,11-dihidro-10,11-dihidroxicarbamazepina y Bisfenol A, en un rango de concentraciones de 0.01µg/L a 0.10 µg/L. Lo anterior, coincide con lo encontrado en la literatura, ya que se han reportado microcontaminantes en agua superficial, subterránea e incluso en el agua potabilizada.
- La etapa que resultó más efectiva en la eliminación de los microcontaminantes es la comprendida por los procesos de adsorción con CAP, precloración, coagulación y floculación, ya que permitieron disminuir la concentración de cinco de los compuestos analizados por debajo de los límites de detección. Las eficiencias de eliminación alcanzadas durante esta etapa para el 10,11-dihidro-10,11-dihidroxicarbamazepina fluctuaron entre el 29% y el 55%, para el Gemfibrozil entre el 64% y 77%, para el naproxeno entre el 74% y el 85%, para el Sulfametoxazol entre el 17% y 33%, Estrona entre 60% y 91%, para el 4-iso-Nonilfenol entre el 0% y 48%, finalmente para el Bisfenol A fluctuó entre el 4% y el 81%.
- Si bien, de los siete compuestos detectados en bocatoma solo dos fueron encontrados en la muestra de agua potable (CBZ-diol y Bisfenol A), no se puede garantizar una eliminación total de los otros 5 compuestos, sino una disminución de la concentración por debajo de sus respectivos límites de detección acorde con la técnica de medición empleada.
- El compuesto más resistente al tratamiento de potabilización, fue el metabolito de la Carbamazepina (10,11-dihidro-10,11-dihidroxicarbamazepina), debido a que se presentó en cuatro de las cinco muestras de agua potable, a diferencia del Bisfenol A que se presentó solo en dos de ellas.

- La estimación del riesgo a la salud humana para los microcontaminantes Bisfenol A y CBZ-diol detectados en las muestras de agua potable, mediante el cálculo del “RQ - risk quotient” o Coeficiente de Riesgo, indicó que el riesgo es nulo ya que los valores estimados estuvieron por debajo de 1. No obstante, esta metodología evalúa el riesgo asilado de los compuestos, sin considerar posibles efectos sinérgicos.

8. RECOMENDACIONES

- Se requiere de estudios de mayor horizonte de tiempo y mayor cantidad de datos, que permitan identificar la presencia de los compuestos parentales y sus productos degradados, ya que de acuerdo a diversas investigaciones podrían ser igualmente persistentes y en algunos casos más tóxicos, de esta manera se podría determinar con mayor certeza el grado de exposición de las personas a los microcontaminantes en el agua.
- Es importante el desarrollo de estudios de mayor duración en tiempo y espacio (puntos de muestreo) que permitan establecer potenciales efectos crónicos a la salud humana por el consumo de agua potable con presencia de trazas de microcontaminantes, si se tiene en cuenta que aún existen muchos vacíos e interrogantes sobre este aspecto.
- Se recomienda realizar estudios posteriores que permitan evaluar el efecto del aumento de la dosis y tiempo de contacto del CAP, así como su implementación en los filtros rápidos sobre la eliminación de los microcontaminantes presentes en el agua.
- Se sugiere la realización de un estudio que permita caracterizar la composición del lodo generado en Planta, debido a que diversas investigaciones han señalado la presencia de microcontaminantes en el lodo generado durante el tratamiento de potabilización. Si los resultados confirman su presencia, no se recomienda emplear los lodos como material de enmienda o mejorador de suelos, ya que se ha encontrado que pueden percolar desde los suelos enmendados hasta los cuerpos de agua superficiales y el agua subterránea.
- Se propone que, después de realizar estudios más robustos, aquellos microcontaminantes identificados en el agua tratada sean empleados como indicadores de calidad del tratamiento de potabilización.
- Se debe investigar con mayor profundidad la presencia simultánea de microcontaminantes en el agua potable, tal como se encontró en el presente estudio (10,11-dihidro-10,11-dihidroxicarbamazepina y Bisfenol A), ya que los efectos nocivos sinérgicos de diversos microcontaminantes sobre la salud humana son aún materia de investigación.
- Se debe prevenir la contaminación del río Cauca, ya que un mayor control sobre los vertimientos y demás fuentes de microcontaminantes, por parte de las autoridades responsables y con cooperación de la comunidad, permitiría mejorar y proteger la calidad de su agua, lo que representaría beneficios para el ecosistema acuático que sustenta y para la población de la ciudad de Cali.

9. BIBLIOGRAFIA

- Acero, J. L., Benitez, F. J., Real, F. J., & Roldan, G. (2010). Kinetics of aqueous chlorination of some pharmaceuticals and their elimination from water matrices. *Water research*, 44(14), 4158-4170.
- Acero, J. L., Benitez, F. J., Real, F. J., Roldan, G., & Rodriguez, E. (2013). Chlorination and bromination kinetics of emerging contaminants in aqueous systems. *Chemical engineering journal*, 219, 43-50.
- Adams, C., Wang, Y., Loftin, K., & Meyer, M. (2002). Removal of antibiotics from surface and distilled water in conventional water treatment processes. *Journal of environmental engineering*, 128(3), 253-260.
- Alexander, J. T., Hai, F. I., & Al-aboud, T. M. (2012). Chemical coagulation-based processes for trace organic contaminant removal: Current state and future potential. *Journal of environmental management*, 111, 195-207.
- Alfonso, R. G. (2003) *Remington Farmacia*. Uruguay: Editorial Medica Panamericana S.A.
- Andía Cárdenas, Y., de Vargas, L., & Barrenechea Martel, A. (2000). *Tratamiento de agua: coagulación-floculación*. Recuperado de: http://www.sedapal.com.pe/c/document_library/get_file?uuid=2792d3e3-59b7-4b9e-ae55-56209841d9b8&groupId=10154
- Del Arco, C. (1997). Metabolismo de los fármacos. En *Farmacología Humana*. 3ª Edición. Barcelona: Masson SA.
- Asociacion Colombiana de Endocrinología Pediatrica y de la Fundacion Cardioinfantil-Instituto de Cardiología (2013) Curvas de crecimiento vertical. Recuperado de: <http://www.cardioinfantil.org/index.php/generales/item/821-estudio-curvascolombianascrecimiento>
- Ashcroft, A. (2016). An Introduction to Mass Spectrometry. Recuperado de <http://www.astbury.leeds.ac.uk/facil/MStut/mstutorial.htm>.
- Bansal, R. C., & Goyal, M. (2005). *Activated carbon adsorption*. Recuperado de: <https://books.google.com.co/books?id=VUluBwAAQBAJ&printsec=frontcover&dq=Activated+carbon+adsorption+Goyal&hl=es&sa=X&ved=0ahUKEwiI9cWrn8XRAhVC5SYKHQdpAZkQ6AEIJjAA#v=onepage&q=Activated%20carbon%20adsorption%20Goyal&f=false>
- Barceló, D., & de Alda, M. J. L. (2008). *Contaminación y calidad química del agua: el problema de los contaminantes emergentes*. Recuperado de: http://www.nuevaculturadelagua.es/phocadownload/P.CIENTIFICO/inf_contaminacion.pdf

- Bedner, M., MacCrehan, W.A., (2006). Transformation of acetaminophen by chlorination produces the toxicants 1, 4-benzoquinone and N-acetyl-p-benzoquinone imine. *Environ. Sci. Technol.* 40 (2), 516-522
- Benotti, M. J., Trenholm, R. A., Vanderford, B. J., Holady, J. C., Stanford, B. D., & Snyder, S. A. (2008). Pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds in US drinking water. *Environmental science & technology*, 43(3), 597-603.
- Bernus, I., Hooper, W. D., Dickinson, R. G., & Eadie, M. J. (1995). Metabolism of carbamazepine and co-administered anticonvulsants during pregnancy. *Epilepsy research*, 21(1), 65-75.
- Beshel Activated Carbon Industry. (2013). Powdered Activated Carbon. Recuperado de <http://www.beshelactivatedcarbon.ir> ch
- Bloom, M. S., Kim, D., vom Saal, F. S., Taylor, J. A., Cheng, G., Lamb, J. D., & Fujimoto, V. Y. (2011). Bisphenol A exposure reduces the estradiol response to gonadotropin stimulation during in vitro fertilization. *Fertility and sterility*, 96(3), 672-677.
- Bolong, N., Ismail, A. F., Salim, M. R., & Matsuura, T. (2009). A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. *Desalination*, 239(1), 229-246.
- Boxall, A., Rudd, M. A., Brooks, B. W., Caldwell, D. J., Choi, K., Hickmann, S., ... & Ankley, G. T. (2012). Pharmaceuticals and personal care products in the environment: what are the big questions? *Environmental health perspectives*.
- Chen, H. W., Liang, C. H., Wu, Z. M., Chang, E. E., Lin, T. F., Chiang, P. C., & Wang, G. S. (2013). Occurrence and assessment of treatment efficiency of nonylphenol, octylphenol and bisphenol-A in drinking water in Taiwan. *Science of the total environment*, 449, 20-28.
- Choi, K. J., Kim, S. G., Kim, C. W., & Park, J. K. (2006). Removal efficiencies of endocrine disrupting chemicals by coagulation/flocculation, ozonation, powdered/granular activated carbon adsorption, and chlorination. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 23(3), 399-408.
- Chowdhury, Z. K. (2013). Activated carbon: solutions for improving water quality. Recuperado de <https://books.google.com.co/books?id=4EPBkkOJI0cC&printsec=frontcover&dq=Activated+carbon:solutions+for+improving+water+quality&hl=es&sa=X&ved=0ahUKEwjczMXC3MXRAhVL7iYKHfVqALoQ6AEIJjAA#v=onepage&q=Activated%20carbon%3A%20solutions%20for%20improving%20water%20quality&f=false>
- Comisión Europea. (20 de marzo del 2015). Decisión de ejecución por la que se establece una lista de observación de sustancias a efectos de seguimiento a nivel de la Unión en el ámbito de la política de aguas. [DECISIÓN DE EJECUCIÓN (UE) 2015/495]. <Diario oficial de la Unión Europea>. Recuperado de <https://www.boe.es/doue/2015/078/L00040-00042.pdf>.
- Connel, D.W. (1989). *Bioaccumulation of xenobiotic compound*. Florida: CRC Press

- Crain, D. A., Eriksen, M., Iguchi, T., Jobling, S., Laufer, H., LeBlanc, G. A., & Guillette, L. J. (2007). An ecological assessment of bisphenol-A: evidence from comparative biology. *Reproductive toxicology*, 24(2), 225-239.
- De Jesus Gaffney, V., Almeida, C. M., Rodrigues, A., Ferreira, E., Benoliel, M. J., & Cardoso, V. V. (2015). Occurrence of pharmaceuticals in a water supply system and related human health risk assessment. *Water research*, 72, 199-208.
- Departamento Administrativo de Planeación Municipal de Santiago de Cali. (2016). Población Municipio de Santiago de Cali: Estimación año 2016. Recuperado de <http://www.cali.gov.co/info/principal/media/img118284.jpg>.
- Dodd, M. C., Kohler, H. P. E., & Von Gunten, U. (2009). Oxidation of antibacterial compounds by ozone and hydroxyl radical: elimination of biological activity during aqueous ozonation processes. *Environmental science & technology*, 43(7), 2498-2504.
- Duan, J., & Gregory, J. (2003). Coagulation by hydrolysing metal salts. *Advances in colloid and interface science*, 100, 475-502.
- Emcali. (2016) Producción de agua potable en la planta de tratamiento de Puerto Mallarino. Recuperado de: <https://www.emcali.com.co/nuestra-emcali/calidad/acueducto>
- Environmental Protection Agency.(2016). Contaminants of emerging concern including pharmaceuticals and personal care products. Recuperado de: <http://www.epa.gov/wqc/contaminants-emerging-concern-including-pharmaceuticals-and-personal-care-products>.
- Escher, B. I., & Fenner, K. (2011). Recent advances in environmental risk assessment of transformation products. *Environmental science & technology*, 45(9), 3835-3847.
- Etchepare, R., & van der Hoek, J. P. (2015). Health risk assessment of organic micropollutants in greywater for potable reuse. *Water research*, 72, 186-198.
- European Food Safety Authority. (2016). Bisphenol A: Latest information, October 2016. Recuperado de <https://www.efsa.europa.eu/en/topics/topic/bisphenol>
- European Chemical Agency (2012). Substance Name: 4-Nonylphenol, branched and linear. Recuperado de: <https://echa.europa.eu/documents/10162/3024c102-20c9-4973-8f4e-7fc1dd361e7d>.
- Félix-Cañedo, T. E., Durán-Álvarez, J. C., & Jiménez-Cisneros, B. (2013). The occurrence and distribution of a group of organic micropollutants in Mexico City's water sources. *Science of the Total Environment*, 454, 109-118.
- Fent, K., Weston, A. A., & Caminada, D. (2006). Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquatic toxicology*, 76(2), 122-159.

- Figueroa, J. E., & Dávila, M. M. (2004). Química física del ambiente y de los procesos medioambientales. Recuperado de <https://es.scribd.com/doc/153702790/Quimica-Fisica-del-Ambiente-y-de-los-Procesos-Medioambientales-Figueroa-y-Davila-pdf>.
- Ferrari, B., Paxeus, N., Giudice, R. L., 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.
- Gallard, H., Leclercq, A., & Croué, J. P. (2004). Chlorination of bisphenol A: kinetics and by-products formation. *Chemosphere*, 56(5), 465-473.
- García, A. J., Gallego, C., & Pérez, G. F. (2015). Toxicidad del Bisfenol A: Revisión. *Revista de toxicología*, 32(2), 144-160.
- Garzón, M. J. G., Soto, A. M., Gutierrez, J. I. U., & Florez, O. D. G. (2012). Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos. *Producción+ Limpia*, 7(2), 52-73.
- Hernández, L., Stern, D., Tolentino, L., Espinosa, J., & Barquera, S. (s. f.). Consumo de agua en la población infantil y adolescente. Recuperado de http://www.h4hinitiative.com/sites/default/files/basicpage/file/consumoagua_en_ninos_y_adolescentes_insp.pdf
- Ho, S. M., Tang, W. Y., de Frausto, J. B., & Prins, G. S. (2006). Developmental exposure to estradiol and bisphenol A increases susceptibility to prostate carcinogenesis and epigenetically regulates phosphodiesterase type 4 variant 4. *Cancer research*, 66(11), 5624-5632.
- Huerta-Fontela, M., Galceran, M. T., & Ventura, F. (2011). Occurrence and removal of pharmaceuticals and hormones through drinking water treatment. *Water Research*, 45(3), 1432-1442.
- Ikezuki, Y., Tsutsumi, O., Takai, Y., Kamei, Y., & Taketani, Y. (2002). Determination of bisphenol A concentrations in human biological fluids reveals significant early prenatal exposure. *Human reproduction*, 17(11), 2839-2841.
- Inoue, K., Wada, M., Higuchi, T., Oshio, S., Umeda, T., Yoshimura, Y., & Nakazawa, H. (2002). Application of liquid chromatography–mass spectrometry to the quantification of bisphenol A in human semen. *Journal of Chromatography B*, 773(2), 97-102.
- Isidori, M., Lavorgna, M., Nardelli, A., Parrella, A., Previtera, L., & Rubino, M. (2005). Ecotoxicity of naproxen and its phototransformation products. *Science of the Total Environment*, 348(1), 93-101.
- Jelić, A., Petrović, M., & Barceló, D. (2012). Pharmaceuticals in drinking water. En *Emerging organic contaminants and human health* (pp. 47-70). Springer Berlin Heidelberg.

- John Innes Centre (2016). LC-MS: Why use it, and what is it?. Recuperado de: <https://www.jic.ac.uk/services/metabolomics/topics/lcms/why.htm>
- Jung, C., Son, A., Her, N., Zoh, K. D., Cho, J., & Yoon, Y. (2015). Removal of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals, and personal care products in water using carbon nanotubes: a review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 27, 1-11.
- Kabir, E. R., Rahman, M. S., & Rahman, I. (2015). A review on endocrine disruptors and their possible impacts on human health. *Environmental toxicology and pharmacology*, 40(1), 241-258.
- Kass, L., Durando, M., Altamirano, G. A., Manfroni-Ghibaudo, G. E., Luque, E. H., & Muñoz-de-Toro, M. (2015). Prenatal Bisphenol A exposure delays the development of the male rat mammary gland. *Reproductive Toxicology*, 54, 37-46.
- Keen, O. S., & Linden, K. G. (2013). Degradation of antibiotic activity during UV/H₂O₂ advanced oxidation and photolysis in wastewater effluent. *Environmental science & technology*, 47(22), 13020-13030.
- Kim, S. D., Cho, J., Kim, I. S., Vanderford, B. J., & Snyder, S. A. (2007). Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters. *Water research*, 41(5), 1013-1021.
- La Farre, M., Pérez, S., Kantiani, L., & Barceló, D. (2008). Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment. *Trends in Analytical Chemistry*, 27(11), 991-1007.
- Lang, I. A., Galloway, T. S., Scarlett, A., Henley, W. E., Depledge, M., Wallace, R. B., & Melzer, D. (2008). Association of urinary bisphenol A concentration with medical disorders and laboratory abnormalities in adults. *Jama*, 300(11), 1303-1310.
- Lee, H. J., Chattopadhyay, S., Gong, E. Y., Ahn, R. S., & Lee, K. (2003). Antiandrogenic effects of bisphenol A and nonylphenol on the function of androgen receptor. *Toxicological Sciences*, 75(1), 40-46.
- Lee, S., Kang, S. I., Lim, J. L., Huh, Y. J., Kim, K. S., & Cho, J. (2011). Evaluating controllability of pharmaceuticals and metabolites in biologically engineered processes, using corresponding octanol-water distribution coefficient. *Ecological Engineering*, 37(10), 1595-1600
- Lei, B., Wen, Y., Wang, X., Zha, J., Li, W., Wang, Z., ... & Wang, Y. (2013). Effects of estrone on the early life stages and expression of vitellogenin and estrogen receptor genes of Japanese medaka (*Oryzias latipes*). *Chemosphere*, 93(6), 1104-1110.
- Lei, M., Zhang, L., Lei, J., Zong, L., Li, J., Wu, Z., & Wang, Z. (2015). Overview of Emerging Contaminants and Associated Human Health Effects. *BioMed research international*, 2015.

- Lishman, L., Smyth, S. A., Sarafin, K., Kleywegt, S., Toito, J., Peart, T., ... & Seto, P. (2006). Occurrence and reductions of pharmaceuticals and personal care products and estrogens by municipal wastewater treatment plants in Ontario, Canada. *Science of the Total Environment*, 367(2), 544-558.
- McKie, M. J., Andrews, S. A., & Andrews, R. C. (2016). Conventional drinking water treatment and direct biofiltration for the removal of pharmaceuticals and artificial sweeteners: A pilot-scale approach. *Science of The Total Environment*, 544, 10-17.
- Mailler, R., Gasperi, J., Coquet, Y., Derome, C., Buleté, A., Vulliet, E., ... & Rocher, V. (2016). Removal of emerging micropollutants from wastewater by activated carbon adsorption: Experimental study of different activated carbons and factors influencing the adsorption of micropollutants in wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(1), 1102-1109.
- Marsh, H., & Reinoso, F. R. (2006). Activated carbon. Recuperado de <https://books.google.com.co/books?id=UaOXSk2vFVQC&printsec=frontcover&dq=Marsh+Activated+carbon&hl=es&sa=X&ved=0ahUKEwjFn8qe4MXRAhVEQCYKHfq8CclQ6AEIKzAA#v=onepage&q=Marsh%20Activated%20carbon&f=false>
- Mendoza, N. (2008) *Farmacología Médica*. México: Editorial Médica Panamericana.
- Mestankova, H., Schirmer, K., Escher, B.I., von Gunten, U., Canonica, S. (2012). Removal of the antiviral agent oseltamivir and its biological activity by oxidative processes. *Environ. Pollut.* 161, 30e35.
- Mestre, A. S., Pires, J., Nogueira, J. M. F., & Carvalho, A. P. (2007). Activated carbons for the adsorption of ibuprofen. *Carbon*, 45(10), 1979-1988.
- Miao, X. S., Yang, J. J., & Metcalfe, C. D. (2005). Carbamazepine and its metabolites in wastewater and in biosolids in a municipal wastewater treatment plant. *Environmental science & technology*, 39(19), 7469-7475.
- Ministerio de la protección social y Ministerio de ambiente, vivienda y desarrollo territorial (2007). características, instrumentos básicos y frecuencias del sistema de control y vigilancia para la calidad del agua para consumo humano. [Resolución 0631 del 2015]. Recuperado de: http://www.minambiente.gov.co/images/GestionIntegraldelRecursoHidrico/pdf/Legislaci%C3%B3n_del_agua/Resoluci%C3%B3n_2115.pdf
- Ministerio de ambiente y desarrollo sostenible. (17 de marzo del 2015). Parámetros y valores máximos permisibles en los vertimientos puntuales a cuerpos de agua superficiales y a los sistemas de alcantarillado público. [Resolución 0631 del 2015]. Recuperado de: <http://www.minambiente.gov.co/index.php/normativa/resoluciones>.
- Mohammad-Khah, A., & Ansari, R. (2009). Activated charcoal; preparation, characterization and applications: a review article. *Int J Chem Tech Res*, 1, 2745-2788.

-Museo Nacional de Ciencias Naturales. (2011). Conceptos fundamentales de Cromatografía. Recuperado de <http://www.mncn.csic.es/index.jsp?seccion=1325&id=2011071211330001&activo=12#>.

-Museo Nacional de Ciencias Naturales. (2011). Espectrometría de masas. Recuperado de http://www.mncn.csic.es/docs/repositorio/es_ES/investigacion/cromatografia/espectrometria_de_masas.pdf

-Nakada, N., Shinohara, H., Murata, A., Kiri, K., Managaki, S., Sato, N., & Takada, H. (2007). Removal of selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and endocrine-disrupting chemicals (EDCs) during sand filtration and ozonation at a municipal sewage treatment plant. *Water research*, 41(19), 4373-4382.

-Naidu, R., Espana, V. A. A., Liu, Y., & Jit, J. (2016). Emerging contaminants in the environment: Risk-based analysis for better management. *Chemosphere*, 154, 350-357.

-Nam, S. W., Choi, D. J., Kim, S. K., Her, N., & Zoh, K. D. (2014). Adsorption characteristics of selected hydrophilic and hydrophobic micropollutants in water using activated carbon. *Journal of hazardous materials*, 270, 144-152.

-National High Magnetic Field Laboratory. (2015). Tandem Mass Spectrometry (MS/MS). Recuperado de <https://nationalmaglab.org/user-facilities/icr/techniques/tandem-ms>.

-Niessen, W. M. (2006). *Liquid chromatography-mass spectrometry. Second Edition*. Estados Unidos de América: CRC Press.

-Noutsopoulos, C., Koumaki, E., Mamais, D., Nika, M. C., Bletsou, A. A., & Thomaidis, N. S. (2015). Removal of endocrine disruptors and non-steroidal anti-inflammatory drugs through wastewater chlorination: the effect of pH, total suspended solids and humic acids and identification of degradation by-products. *Chemosphere*, 119, S109-S114.

-Office of Environmental Health Hazard Assessment-OEHHA (2009) TOXICOLOGICAL PROFILE FOR NONYLPHENOL. Recuperado de: http://www.opc.ca.gov/webmaster/ftp/project_pages/MarineDebris_OEHHA_ToxProfiles/Nonylphenol%20Final.pdf

-Organización Panamericana de la Salud (2005). *Guía para el diseño de desarenadores y sedimentadores*. Recuperado de: <http://www.bvsde.paho.org/bvsatp/e/tecnoapro/documentos/agua/158esp-diseno-desare.pdf>.

-Orozco, C., Pérez, A., González, M., Rodríguez, F., Alfayate, J. (2010). *Contaminación Ambiental, Una mirada desde la química*. Ediciones paraninfo S.A.

- Ortuño García, N., Font Montesinos, R., Moltó Berenguer, J., & Conesa Ferrer, J. A. (2011). Análisis de los contaminantes generados en la descomposición térmica de un retardante de llama bromado: tetrabromobisfenol A.
- Parlamento y Consejo Europeo. (12 de agosto de 2013). Sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas. [DIRECTIVA 2013/39/UE]. <Diario oficial de la Unión Europea>. Recuperado de <http://www.boe.es/doue/2013/226/L00001-00017.pdf>.
- Peng, X., Yu, Y., Tang, C., Tan, J., Huang, Q., & Wang, Z. (2008). Occurrence of steroid estrogens, endocrine-disrupting phenols, and acid pharmaceutical residues in urban riverine water of the Pearl River Delta, South China. *Science of the total environment*, 397(1), 158-166.
- Perez, A., Amezcua C.P. & Torres, P. (2012). Identificación y priorización de peligros como herramientas de la gestión del riesgo en sistemas de distribución del agua potable. *Ingeniería y universidad*, 16(2), 449-470
- Pérez, A. (2013) Estrategias de implementación de los planes de seguridad del agua para la gestión del riesgo en sistema de abastecimiento de agua potable (Tesis de doctorado). Universidad del Valle, Santiago de Cali, Colombia.
- Pinkston, K. E., & Sedlak, D. L. (2004). Transformation of aromatic ether-and amine-containing pharmaceuticals during chlorine disinfection. *Environmental science & technology*, 38(14), 4019-4025.
- PubChem. (2016). The PubChem Search Beta. Recuperado de <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>.
- Ramalho, R.S (1990) Tratamiento de aguas residuales. Barcelona, España: Editorial Reverté.
- Ramirez, F. (2008). *Lodos producidos en el tratamiento de agua potable*. Recuperado de: http://datateca.unad.edu.co/contenidos/358002/AVA_II-SEM-2014/Unidad_2/2008_Ramirez_Francisco.pdf
- Rebollo, C. P., Calvo, M. G., de Alda Villaizán, M. J. L., Petrovic, M., Martí, A. G., & Culleres, D. B. (2011). Repercusiones sanitarias de la calidad del agua: los residuos de medicamentos en el agua. *Revista de Salud Ambiental*, 11(1-2), 17-26.
- Rivera-Utrilla, J., Sánchez-Polo, M., Ferro-García, M. Á., Prados-Joya, G., & Ocampo-Pérez, R. (2013). Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. *Chemosphere*, 93(7), 1268-1287.
- Rivero, C. L., Barbosa, A. C., Ferreira, M. F. N., Dorea, J. G., & Grisolia, C. K. (2008). Evaluation of genotoxicity and effects on reproduction of nonylphenol in *Oreochromis niloticus* (Pisces: Cichlidae). *Ecotoxicology*, 17(8), 732-737.
- Rochester, J. R. (2013). Bisphenol A and human health: a review of the literature. *Reproductive toxicology*, 42, 132-155.

- Sánchez, S., Penetra, A., Rodrigues, A., Cardoso, V. V., Ferreira, E., Benoliel, M. J., ... & Pereira, V. J. (2013). Removal of pesticides from water combining low pressure UV photolysis with nanofiltration. *Separation and Purification Technology*, 115, 73-82.
- Sandoval, M. C., & Ramirez, C. A. (2007). El río Cauca en su valle alto: Un aporte al conocimiento de uno de los ríos más importantes de Colombia. Corporación autónoma regional del Valle del Cauca-CVC, Imprenta Universidad del Valle, Santiago de Cali.
- Santa Cruz Biotechnology. (2016). Metabolites. Recuperado de: <https://www.scbt.com/scbt/product/rac-trans-10-11-dihydro-10-11-dihydroxy-carbamazepine-58955-93-4>.
- Santos, J. L., Aparicio, I., Callejón, M., & Alonso, E. (2009). Occurrence of pharmaceutically active compounds during 1-year period in wastewaters from four wastewater treatment plants in Seville (Spain). *Journal of hazardous materials*, 164(2), 1509-1516.
- Sanz, I. (2011) Cromatografía: Cromatografía de líquidos de alta resolución (HPCL). Universidad Politécnica de Valencia. Recuperado de: <http://hdl.handle.net/10251/1515>
- Schug, T. T., Birnbaum, L. S. (2014). Human Health effects of Bisphenol A. En *Toxicants in Food Packaging and Household Plastics* (pp.1 -29). Springer-Verlag London
- Serrano, V., Acdeo, M, Lopez, A. (1996). Tratamiento de carbón activado con peróxido de hidrógeno: Efecto sobre la masa de muestra. *Información Tecnológica*, 7, 61-65.
- Skakkebaek, N. E., Rajpert-De Meyts, E., & Main, K. M. (2001). Testicular dysgenesis syndrome: an increasingly common developmental disorder with environmental aspects: Opinion. *Human reproduction*, 16(5), 972-978.
- Singer, P. C., Reckhow, D. A. (1999). Chemical oxidation. In: Letterman, R. D., Letterman, R. D. (Eds.), *Water Quality and Treatment*. McGraw-Hill Inc., New York.
- Sodré, F. F., Montagner, C. C., Locatelli, M. A. F., & Jardim, W. F. (2007). Ocorrência de interferentes endócrinos e produtos farmacêuticos em águas superficiais da região de Campinas (SP, Brasil). *Journal of the Brazilian Society of Ecotoxicology*, 2(2), 187-196.
- Sodré, F. F., Locatelli, M. A. F., & Jardim, W. F. (2010). Occurrence of emerging contaminants in Brazilian drinking waters: a sewage-to-tap issue. *Water, Air, and Soil Pollution*, 206(1-4), 57-67.
- Sotelo, J., Rodríguez, A., Álvarez, S., García, J. (2012). Removal of caffeine and diclofenac on activated carbon in fixed bed column. *Chem. Eng. Res. Des.* 90, 967-974.
- Soufan, M., Deborde, M., Delmont, A., & Legube, B. (2013). Aqueous chlorination of carbamazepine: kinetic study and transformation product identification. *Water research*, 47(14), 5076-5087.

- Stackelberg, P. E., Furlong, E. T., Meyer, M. T., Zaugg, S. D., Henderson, A. K., & Reissman, D. B. (2004). Persistence of pharmaceutical compounds and other organic wastewater contaminants in a conventional drinking-water-treatment plant. *Science of the total environment*, 329(1), 99-113..
- Stackelberg, P. E., Gibs, J., Furlong, E. T., Meyer, M. T., Zaugg, S. D., & Lippincott, R. L. (2007). Efficiency of conventional drinking-water-treatment processes in removal of pharmaceuticals and other organic compounds. *Science of the Total Environment*, 377(2), 255-272.
- Sulfoquímica S.A. (2011) *Carbón activado sin dispersion SDA*. Recuperado de: <http://www.sulfoquimica.com/uploads/fckeditor/FT%20Carbon%20Activado%20sin%20dispersion%20SDA.pdf>
- Taylor, J. A., vom Saal, F. S., Welshons, W. V., Drury, B., Rottinghaus, G., Hunt, P. A., ... & VandeVoort, C. A. (2011). Similarity of bisphenol A pharmacokinetics in rhesus monkeys and mice: relevance for human exposure. *Environmental health perspectives*, 119(4), 422.
- Ternes, T. A., Meisenheimer, M., McDowell, D., Sacher, F., Brauch, H. J., Haist-Gulde, B., ... & Zulei-Seibert, N. (2002). Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment. *Environmental science & technology*, 36(17), 3855-3863.
- Thomas, K. V., Dye, C., Schlabach, M., & Langford, K. H. (2007). Source to sink tracking of selected human pharmaceuticals from two Oslo city hospitals and a wastewater treatment works. *Journal of Environmental Monitoring*, 9(12), 1410-1418.
- Torrellas, S. Á., Lovera, R. G., Escalona, N., Sepúlveda, C., Sotelo, J. L., & García, J. (2015). Chemical-activated carbons from peach stones for the adsorption of emerging contaminants in aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, 279, 788-798.
- Touraud, E., Roig, B., Sumpter, J. P., & Coetsier, C. (2011). Drug residues and endocrine disruptors in drinking water: risk for humans? *International journal of hygiene and environmental health*, 214(6), 437-441.
- Umland, J. M. J. B., & Bellama, J. M. (2000). *Química general*. México: Thomson Learning.
- Universidad Politécnica de Madrid. (2014). Magnetismo: espectrómetro de masas. Recuperado de <http://acer.forestales.upm.es/basicas/udfisica/asignaturas/fisica/magnet/espectrometro.html>.
- Urbina, M. T., & Biber, J. L. (2009). *Fertilidad y reproducción asistida*. Ed. Médica Panamericana.
- Vidal vademecum Spain. (s.f.). Carbamazepina. Recuperado de: <http://www.vademecum.es/principios-activos-carbamazepina-N03AF01>.
- Virkutyte, J., Varma, R. S., & Jegatheesan, V. (Eds.). (2010). *Treatment of micropollutants in water and wastewater*. Iwa Publishing.

- Westerhoff, P., Yoon, Y., Snyder, S., & Wert, E. (2005). Fate of endocrine-disruptor, pharmaceutical, and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment processes. *Environmental Science & Technology*, 39(17), 6649-6663.
- Wood, T. P., Basson, A. E., Duvenage, C., & Rohwer, E. R. (2016). The chlorination behaviour and environmental fate of the antiretroviral drug nevirapine in South African surface water. *Water Research*, 104, 349-360
- World Health Organization. (2012). Pharmaceuticals in drinking-water. Recuperado de: http://apps.who.int/iris/bitstream/10665/44630/1/9789241502085_eng.PDF.
- Yamada, H., Furuta, I., Kato, E. H., Kataoka, S., Usuki, Y., Kobashi, G., ... & Fujimoto, S. (2002). Maternal serum and amniotic fluid bisphenol A concentrations in the early second trimester. *Reproductive toxicology*, 16(6), 735-739
- Yin, C. Y., Aroua, M. K., & Daud, W. M. A. W. (2007). Review of modifications of activated carbon for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions. *Separation and Purification Technology*, 52(3), 403-415.
- 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.

ANEXOS

ANEXO 1. RESULTADOS DEL MUESTREO PRELIMINAR REALIZADO EL 16 DE SEPTIEMBRE DEL 2015

MUESTREO PRELIMINAR – 16 de septiembre del 2015			
Grupo	Compuesto	Agua superficial	Agua Potable
		Bocatoma (P1)	Cinara (P4)
I	10,11-dihidro-10,11-dihidroxicarbamazepina	0.021	0.019
	carbamazepina	<LD	<LD
	diclofenaco	<LD	<LD
	gabapentina	<LD	<LD
	Gemfibrozil	0.026	<LD
	Ibuprofeno	0.023	0.017
	Ketoprofeno	<LD	<LD
	Naproxeno	0.034	<LD
	Paracetamol	0.013	<LD
IV	Amoxicilina	<LD	<LD
	Claritromicina	<LD	<LD
	Dehidrato-eritromicina	<LD	<LD
	Dicloxacilina	0.024	<LD
	Metronidazol	<LD	<LD
	Sulfametoxazol	0.015	<LD
	Trimetropin	0.006	<LD
	Tilosina	<LD	<LD
EDC	17-β- Estradiol	<LD	<LD
	Estrona	0.0015	<LD
	Estriol	<LD	<LD
	4-t-octilfenol	<LD	<LD
	4-iso-nonilfenol	0.056	<LD
	Bisfenol A	0.017	<LD

ANEXO 2 TABLAS DE LA CONCENTRACIÓN Y LOS PARÁMETROS ESTADÍSTICOS DE LOS MICROCONTAMINANTES

10,11-DIHIDRO-10,11-DIHIDROXICARBAMAZEPINA

Tabla 2.1. Concentración del compuesto por punto de muestreo

Fecha de muestreo	P1	P2	P3	P4
01 de agosto	0.022	0.018	0.01	0.01
02 de agosto	0.019	0.018	0.01	0.01
03 de agosto	0.018	0.023	0.01	0.072
04 de agosto	0.021	0.019	0.01	0.022
05 de agosto	0.014	0.016	0.01	0.019

Tabla 2.2. Parámetros estadísticos del compuesto

Parámetro estadístico	P 1	P2	P3	P4
Mínimo	0.014	0.016	0.010	0.010
Cuartil 1	0.018	0.018	0.010	0.010
Mediana	0.019	0.018	0.010	0.019
Cuartil 3	0.021	0.019	0.010	0.022
Máximo	0.022	0.023	0.010	0.072
Promedio	0.019	0.019	0.010	0.027
Desviación estándar	0.003	0.003	0.000	0.026
Coefficiente de variación	0.166	0.138	0.000	0.975

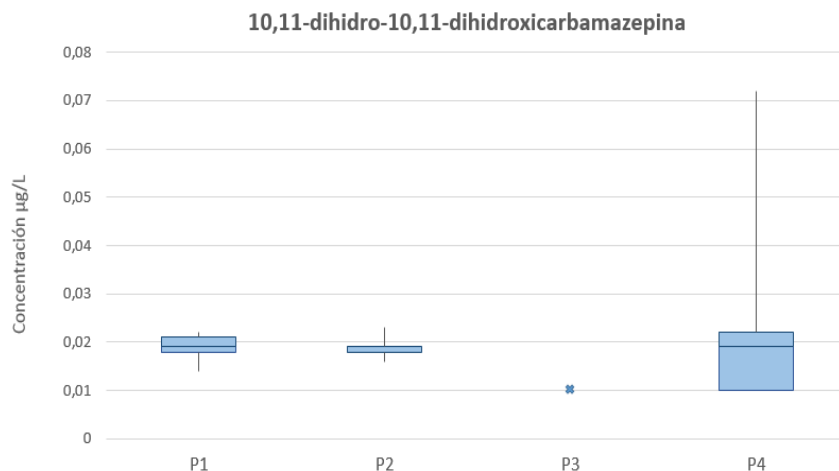


Figura 2.1. Diagrama de caja y bigotes para el compuesto

GEMFIBROZIL

Tabla 2.3. Concentración del compuesto por punto de muestreo

Fecha de muestreo	P1	P2	P3	P4
01 de agosto	0.031	0.037	0.01	0.01
02 de agosto	0.041	0.041	0.01	0.01
03 de agosto	0.043	0.043	0.01	0.01
04 de agosto	0.040	0.041	0.01	0.01
05 de agosto	0.028	0.032	0.01	0.01

Tabla 2.4. Parámetros estadísticos del compuesto

Parámetro estadístico	P 1	P2	P3	P4
Mínimo	0.028	0.032	0.010	0.010
Cuartil 1	0.031	0.037	0.010	0.010
Mediana	0.040	0.041	0.010	0.010
Cuartil 3	0.041	0.041	0.010	0.010
Máximo	0.043	0.043	0.010	0.010
Promedio	0.037	0.039	0.010	0.010
Desviación estándar	0.007	0.004	0.000	0.000
Coefficiente de variación	0.182	0.113	0.000	0.000

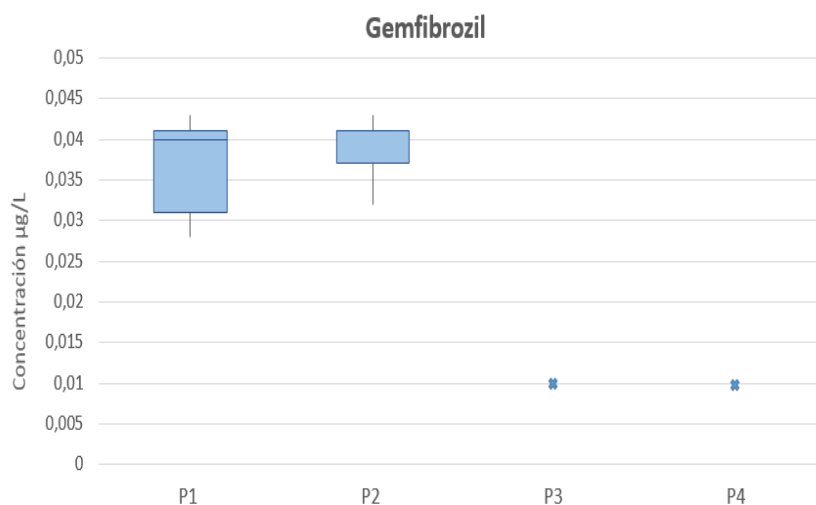


Figura 2.2. Diagrama de caja y bigotes para el compuesto

NAPROXENO

Tabla 2.5. Concentración del compuesto por punto de muestreo

Fecha de muestreo	P1	P2	P3	P4
01 de agosto	0.055	0.052	0.01	0.01
02 de agosto	0.055	0.051	0.01	0.01
03 de agosto	0.068	0.068	0.01	0.01
04 de agosto	0.064	0.064	0.01	0.01
05 de agosto	0.038	0.052	0.01	0.01

Tabla 2.6. Parámetros estadísticos del compuesto

Parámetro estadístico	P 1	P2	P3	P4
Mínimo	0.038	0.051	0.010	0.010
Cuartil 1	0.055	0.052	0.010	0.010
Mediana	0.055	0.052	0.010	0.010
Cuartil 3	0.064	0.064	0.010	0.010
Máximo	0.068	0.068	0.010	0.010
Promedio	0.056	0.057	0.010	0.010
Desviación estándar	0.012	0.008	0.000	0.000
Coefficiente de variación	0.206	0.139	0.000	0.000

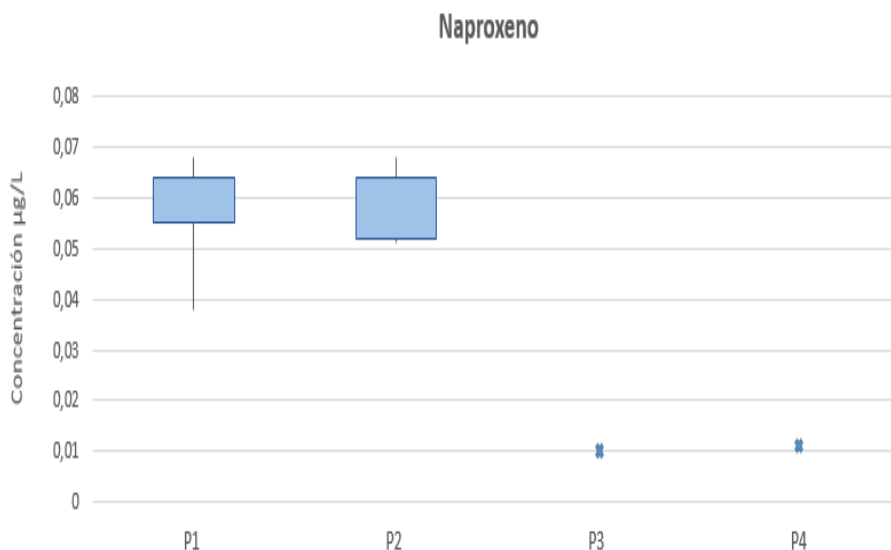


Figura 2.3. Diagrama de caja y bigotes para el compuesto

SULFAMETOXAZOL

Tabla 2.7. Concentración del compuesto por punto de muestreo

Fecha de muestreo	P1	P2	P3	P4
01 de agosto	0.012	0.021	0.01	0.01
02 de agosto	0.01	0.013	0.01	0.01
03 de agosto	0.015	0.016	0.01	0.01
04 de agosto	0.01	0.012	0.01	0.01
05 de agosto	0.01	0.011	0.01	0.01

Tabla 2.8. Parámetros estadísticos del compuesto

Parámetro estadístico	P 1	P2	P3	P4
Mínimo	0.010	0.011	0.010	0.010
Cuartil 1	0.010	0.012	0.010	0.010
Mediana	0.010	0.013	0.010	0.010
Cuartil 3	0.012	0.016	0.010	0.010
Máximo	0.015	0.021	0.010	0.010
Promedio	0.011	0.015	0.010	0.010
Desviación estándar	0.002	0.004	0.000	0.000
Coefficiente de variación	0.192	0.277	0.000	0.000

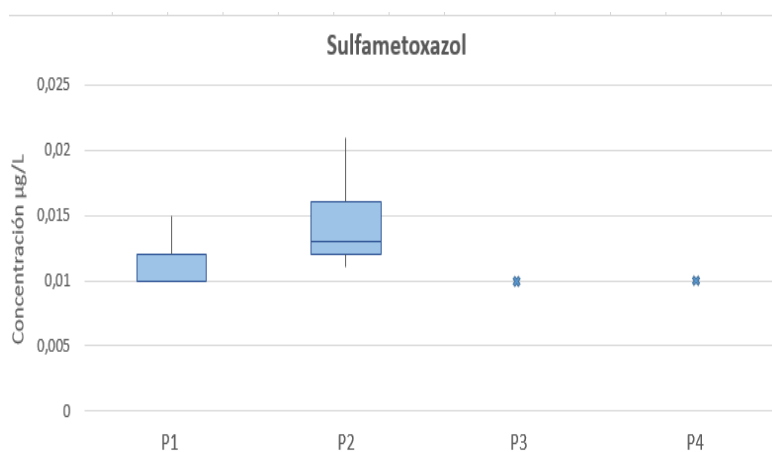


Figura 2.4. Diagrama de caja y bigotes para el compuesto

ESTRONA

Tabla 2.9. Concentración del compuesto por punto de muestreo

Fecha de muestreo	P1	P2	P3	P4
01 de agosto	0.0007	0.0006	0.0002	0.0002
02 de agosto	0.0022	0.0009	0.0002	0.0002
03 de agosto	0.0007	0.0008	0.0002	0.0002
04 de agosto	0.0007	0.0008	0.0002	0.0002
05 de agosto	0.0005	0.0007	0.0002	0.0002

Tabla 2.10. Parámetros estadísticos del compuesto

Parámetro estadístico	P 1	P2	P3	P4
Mínimo	0.001	0.001	0.000	0.000
Cuartil 1	0.001	0.001	0.000	0.000
Mediana	0.001	0.001	0.000	0.000
Cuartil 3	0.001	0.001	0.000	0.000
Máximo	0.002	0.001	0.000	0.000
Promedio	0.001	0.001	0.000	0.000
Desviación estándar	0.001	0.000	0.000	0.000
Coefficiente de variación	0.728	0.150	0.000	0.000

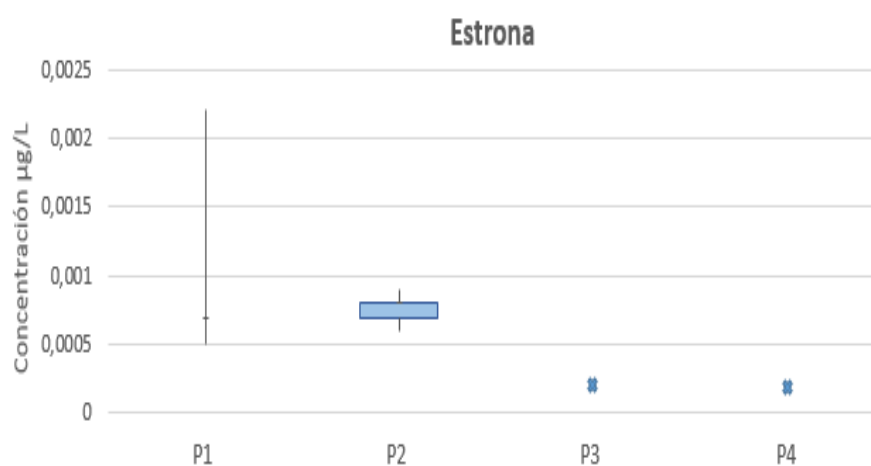


Figura 2.5. Diagrama de caja y bigotes para el compuesto

4-ISO-NONILFENOL

Tabla 2.11. Concentración del compuesto por punto de muestreo

Fecha de muestreo	P1	P2	P3	P4
01 de agosto	0.21	0.091	0.22	0.05
02 de agosto	0.1	0.17	0.096	0.05
03 de agosto	0.16	0.12	0.1	0.05
04 de agosto	0.078	0.078	0.05	0.05
05 de agosto	0.096	0.22	0.05	0.05

Tabla 2.12. Parámetros estadísticos del compuesto

Parámetro estadístico	P 1	P2	P3	P4
Mínimo	0.078	0.078	0.050	0.050
Cuartil 1	0.096	0.091	0.050	0.050
Mediana	0.100	0.120	0.096	0.050
Cuartil 3	0.160	0.170	0.100	0.050
Máximo	0.210	0.220	0.220	0.050
Promedio	0.129	0.136	0.103	0.050
Desviación estándar	0.055	0.059	0.070	0.000
Coefficiente de variación	0.426	0.433	0.674	0.000

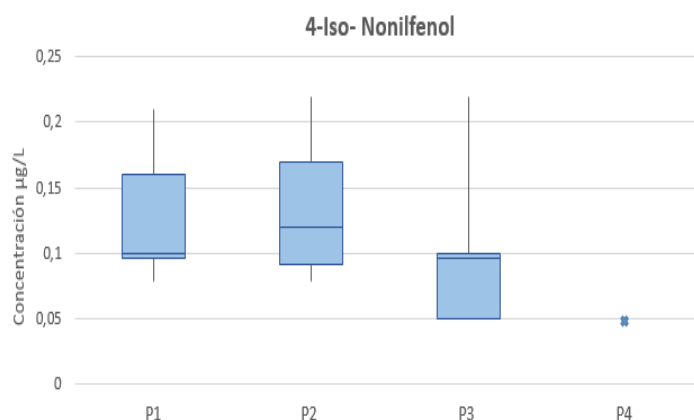


Figura 2.6. Diagrama de caja y bigotes para el compuesto

BISFENOL A

Tabla 2.13. Concentración del compuesto por punto de muestreo

Fecha de muestreo	P1	P2	P3	P4
01 de agosto	0.28	0.076	0.27	0.012
02 de agosto	0.26	0.18	0.2	0.1
03 de agosto	0.26	0.085	0.19	0.01
04 de agosto	0.099	0.1	0.053	0.01
05 de agosto	0.29	0.22	0.055	0.01

Tabla 2.14. Parámetros estadísticos del compuesto

Parámetro estadístico	P 1	P2	P3	P4
Mínimo	0.099	0.076	0.053	0.010
Cuartil 1	0.260	0.085	0.055	0.010
Mediana	0.260	0.100	0.190	0.010
Cuartil 3	0.280	0.180	0.200	0.012
Máximo	0.290	0.220	0.270	0.100
Promedio	0.238	0.132	0.154	0.028
Desviación estándar	0.079	0.064	0.096	0.040
Coefficiente de variación	0.331	0.485	0.625	1.410

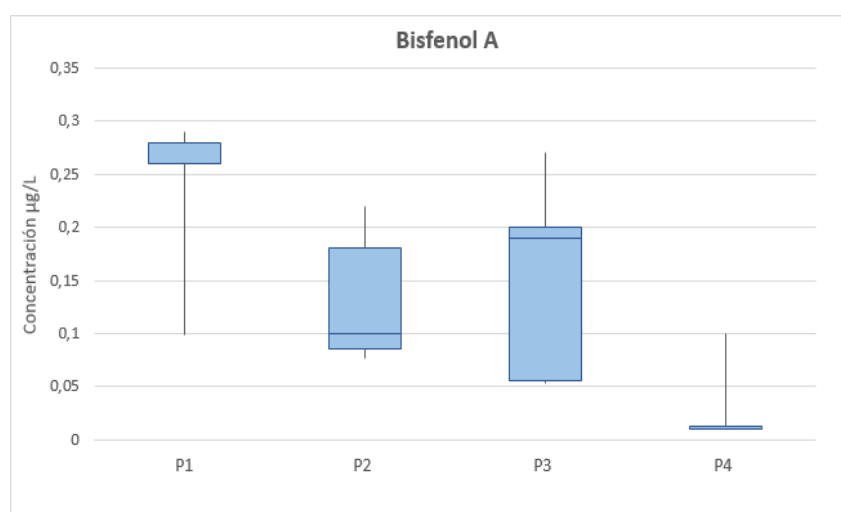
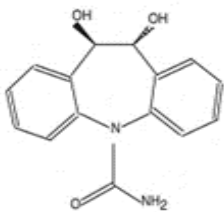
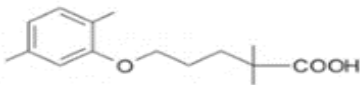
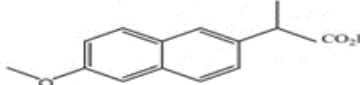
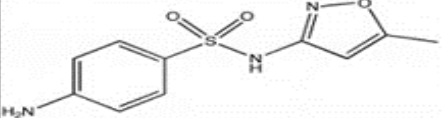
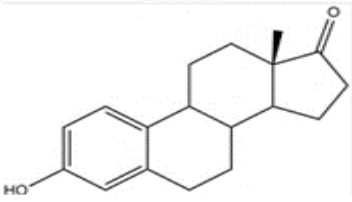
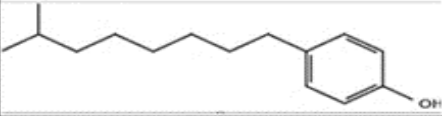
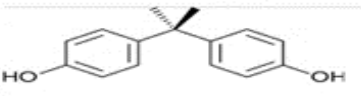


Figura 2.7. Diagrama de caja y bigotes para el compuesto

ANEXO 3. PROPIEDADES FISICOQUIMICAS DE LOS MICROCONATAMINANTES

COMPUESTO	DESCRIPCIÓN	CAS	Log Kow	pKa	PESO MOLECULAR (u.m.a.)
10,11-dihidro-10,11-dihidroxicarbamazepina 	Metabolito de la carbamazepina	58955-93-4 (2)	0,81 (3)	12,8 (3)	270,10 (3)
Gemfibrozil 	Regulador de lípidos	25812-30-0	4,77	4,5	250,34
Naproxeno 	Anti-inflamatorio	22204-53-1	3,18	4,2	230,26
Sulfametoxazol 	Antibiótico	723-46-6	0,89	pKa1: 1,6 pKa2: 5,7	253,28
Estrona 	Homona Reproductiva	53-16-7	3,13	10,4 (4)	270,37
4-Iso-Nonilfenol 	Producto de la degradación de detergentes	26543-97-5 (5)	5,40 (6)	10,7 (6)	220,35 (5)
Bisfenol A 	Plastificante	80-05-7	3,32	9,6	228,29

CAS (Chemical Abstract Service). Fuentes: La información no referenciada corresponde a la cita 1.

¹(Pubchem, 2016), ²(Santa Cruz Biotechnology, 2016), ³(Lee *et al*, 2011), ⁴(Mckie *et al*, 2016),

⁵(European Chemical Agency, 2012), ⁶(Office of Environmental Hazard Assessment, 2009).

ANEXO 4. DOSIS DE LOS REACTIVOS USADOS EN LA PTAP PUERTO MALLARINO

Parámetro (mg/L)	Día 1	Día 2	Día 3	Día 4	Día 5
Dosis de CA	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Dosis de coagulante (FeCl ₃)	16.0	16.0	14.0	13.0	12.0
Dosis de cloro (precloración)	5.37	5.37	5.37	5.1	5.8
Dosis de cloro (intermedio)	1.0	1.0	1.0	1.4	1.2
Dosis de cloro (desinfección)	0.85	0.85	0.85	0.84	0.77

ANEXO 5. PARÁMETROS MEDIDOS EN LAS MUESTRAS

Punto de Muestreo	pH	T (°C)	Cloro libre (mg/L)
P1	(6.8-7.1)	(23.2-24.8)	-
P2	(6.9-7.0)	(22.3-23.7)	-
P3	(4.7-5.1)	(24.1-26.3)	0
P4	(6.5-6.9)	(24.2-26.0)	(1.0-1.5)

P1: Bocatoma; P2: Salida del Desarenador 2; P3: Salida del Reactor C; P4: Grifo de suministro
Estación CINARA

ANEXO 6. CURVAS COLOMBIANAS DE CRECIMIENTO PARA MUJERES

Nacimiento a 48 mese: Longitud, Peso y Perímetro Cefálico para la edad

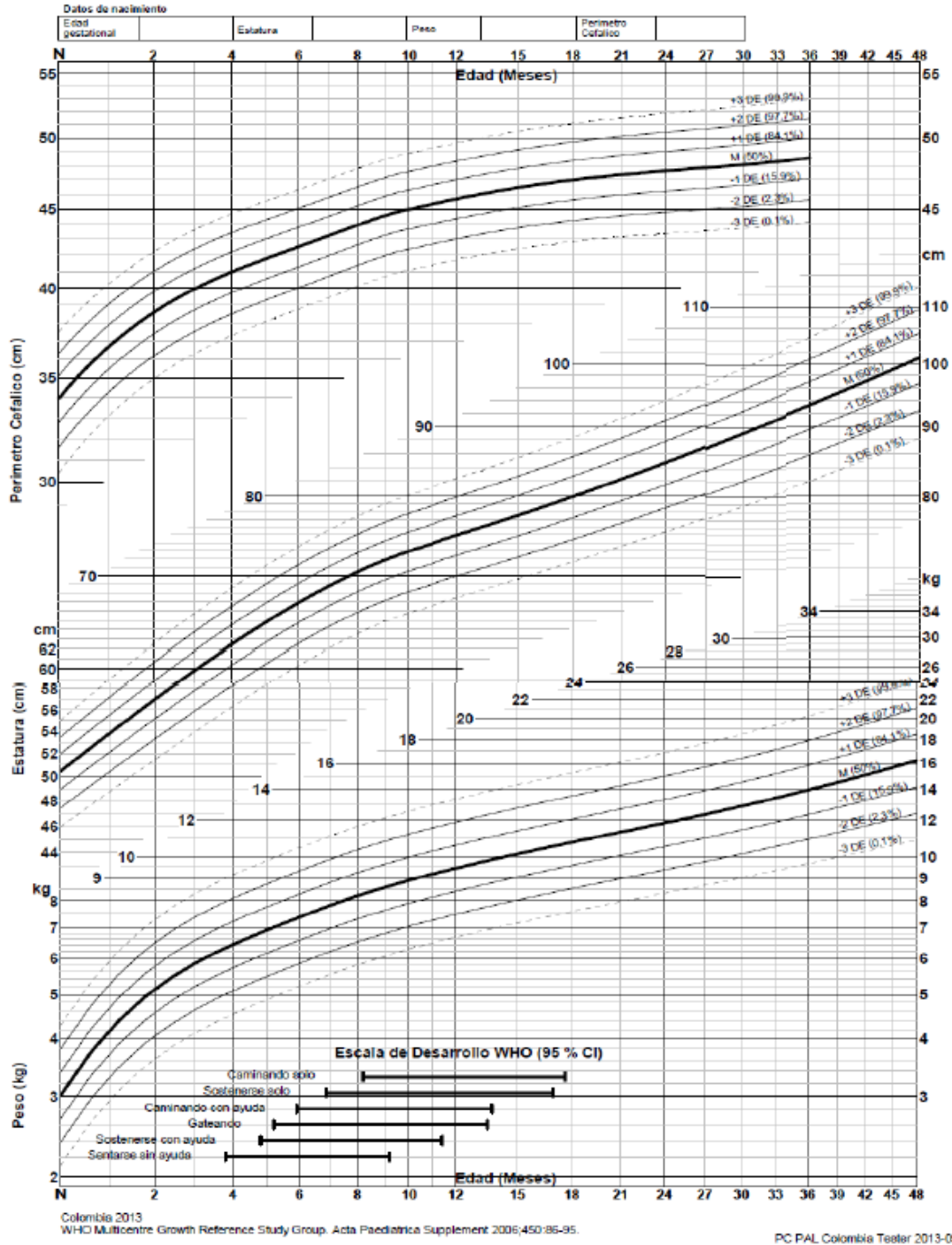


Figura 6.1. Curvas colombianas de crecimiento. Etapa: Nacimiento a 48 meses

Fuente: (Asociación Colombiana de Endocrinología Pediátrica y de la Fundación Cardioinfantil-Instituto de Cardiología, 2013)

4 a 20 años: Estatura y Peso para la edad

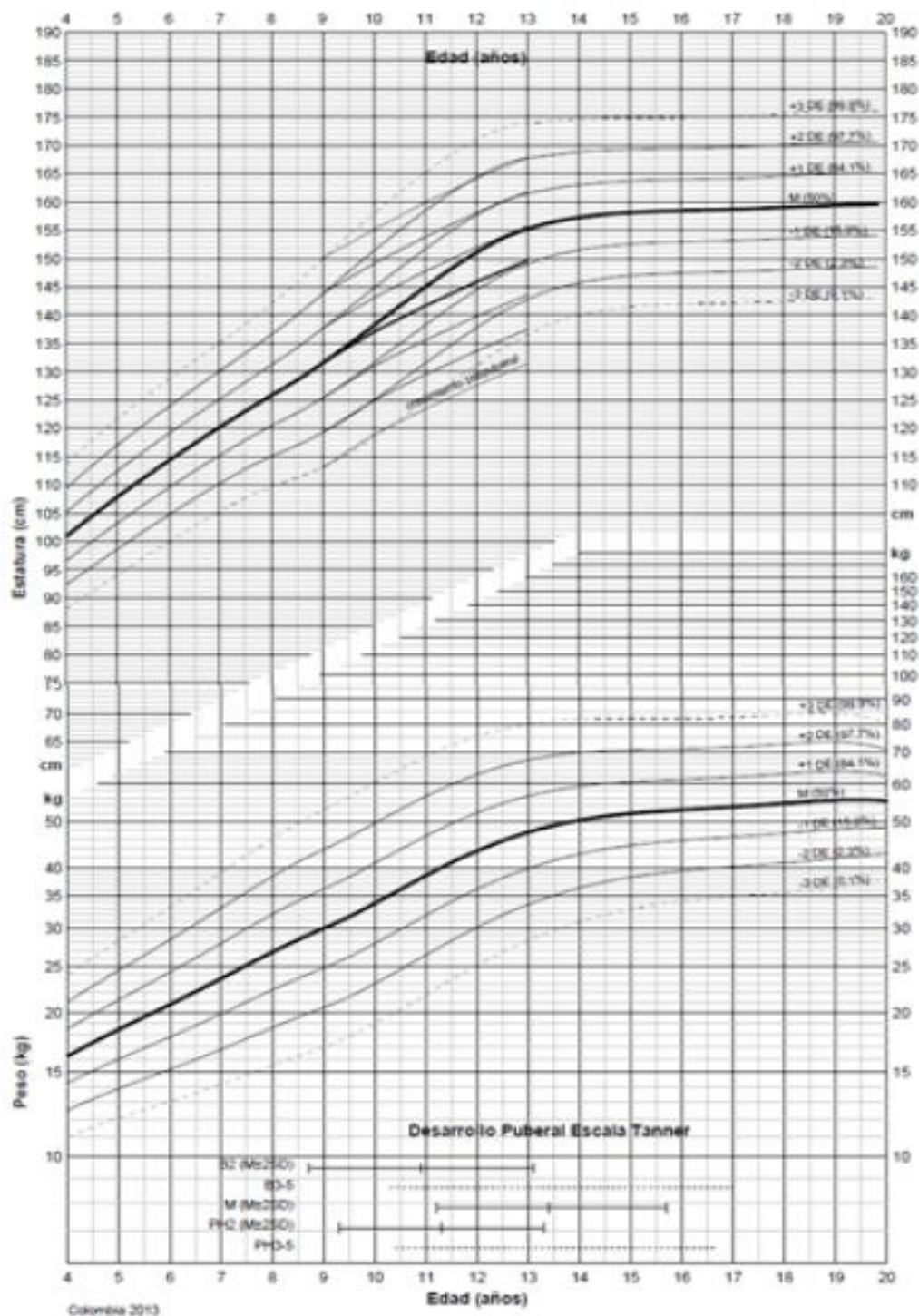


Figura 6.2. Curvas colombianas de crecimiento. Etapa: 4 a 20 años

Fuente: (Asociación Colombiana de Endocrinología Pediátrica y de la Fundación Cardioinfantil-Instituto de Cardiología, 2013)

ANEXO 7. CURVAS COLOMBIANAS PARA HOMBRES

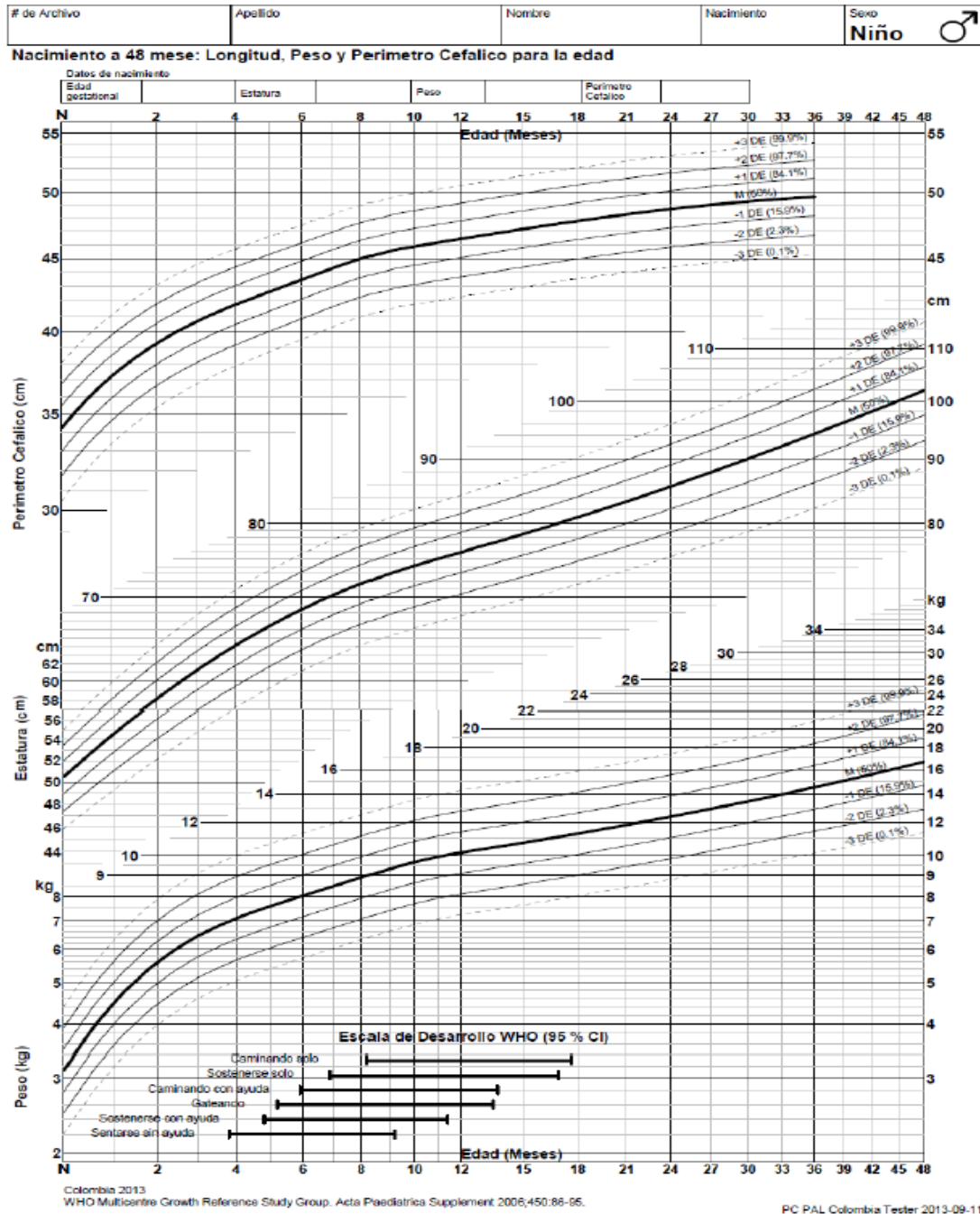


Figura 7.1. Curvas colombianas de crecimiento. Etapa: Nacimiento a 48 meses
Fuente: (Asociacion Colombiana de Endocrinología Pediátrica y de la Fundación Cardioinfantil-Instituto de Cardiología, 2013)

# de Archivo	Apellido	Nombre	Nacimiento
--------------	----------	--------	------------

4 a 20 años: Estatura y Peso para la edad

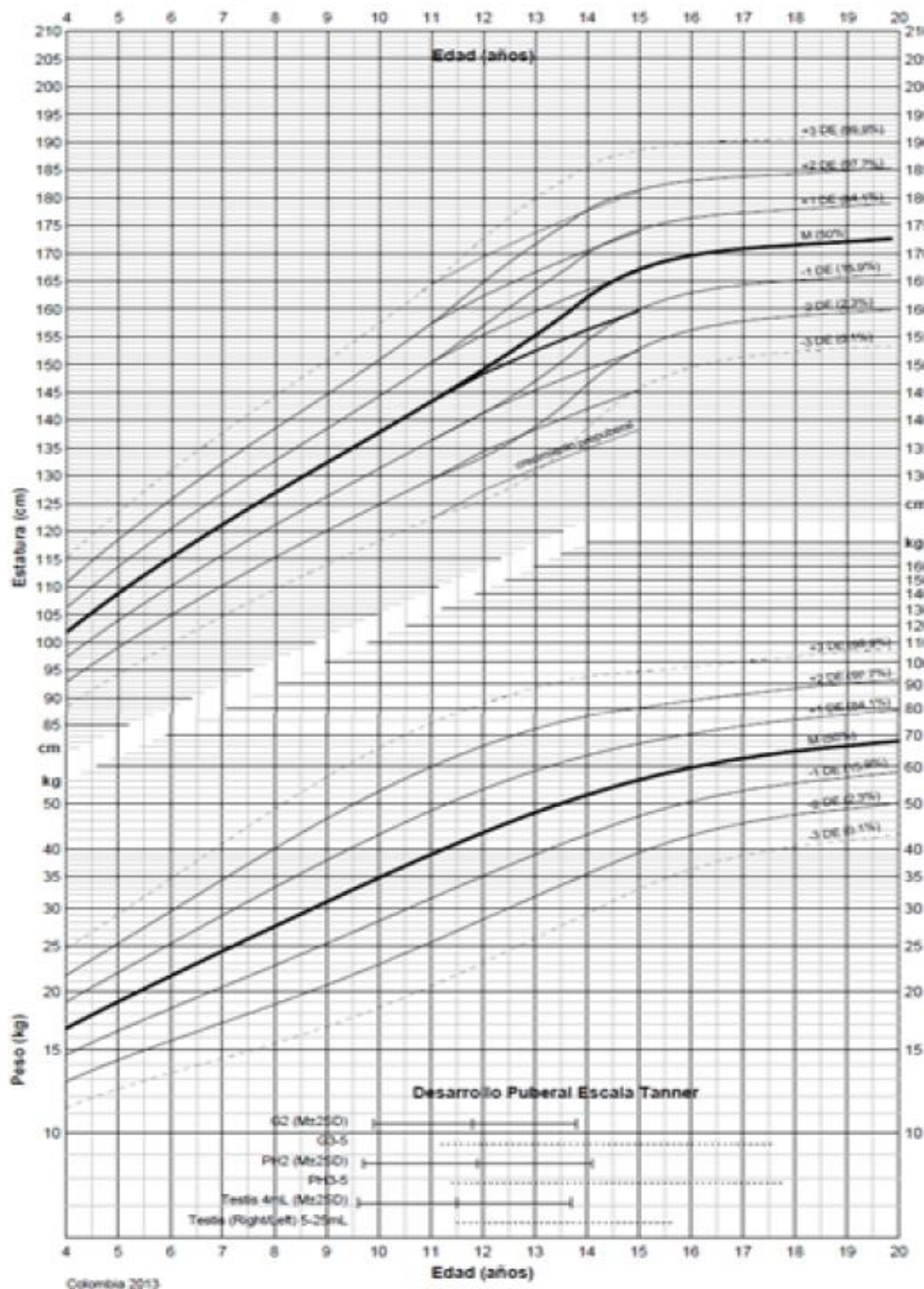


Figura 7.2. Curvas colombianas de crecimiento. Etapa: 4 a 20 años

Fuente: (Asociación Colombiana de Endocrinología Pediátrica y de la Fundación Cardioinfantil-Instituto de Cardiología, 2013)

