

ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL
Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas

EVALUACIÓN DE UN HUMEDAL ARTIFICIAL HORIZONTAL DE
FLUJO SUPERFICIAL A NIVEL LABORATORIO PARA LA
REMOCIÓN DE DOS FÁRMACOS EN MEDIO ACUOSO.

PROYECTO INTEGRADOR

Previo a la obtención del Título de:

Ingeniero Químico

Presentado por:

Carlos Andrés Pérez Alcívar

GUAYAQUIL- ECUADOR

Año: 2019

DEDICATORIA

El presente proyecto se lo dedico a Dios quien con su Espiritu me ha guiado, fortalecido y mostrado su entrañable amor, no dejándome desmayar para alcanzar mis metas y cada plan que tiene para mi vida.

A mis padres Francisco Pérez y Lorena Alcívar, por su esfuerzo, amor y consejos que me han llevado a ser lo que soy y llegar a este punto de mi vida.

AGRADECIMIENTOS

A mi tutora MSc. Miriam Checa Artos por su gran apoyo y orientación para la realización de este proyecto.


A mi cotutor PhD. Luis Domínguez Granda por su conocimiento transmitido.

A la Dra. Maribel Jaramillo por el préstamo de las instalaciones y materiales para realizar este proyecto. A las personas del Laboratorio de Aguas de ESPOL por el apoyo brindado.

A mi hermana Dara y a mi amiga especial Teresa por su ayuda.

DECLARACIÓN EXPRESA

"Los derechos de titularidad y explotación, me corresponde conforme al reglamento de propiedad intelectual de la institución; *Carlos Andrés Pérez Alcívar* doy mi consentimiento para que la ESPOL realice la comunicación pública de la obra por cualquier medio con el fin de promover la consulta, difusión y uso público de la producción intelectual"

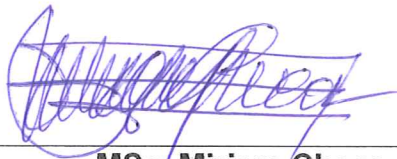


Carlos Andrés Pérez Alcívar

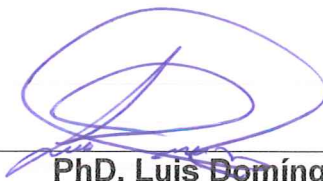
EVALUADORES



MSc. Nadia Flores Manrique
PROFESORA DE LA MATERIA



MSc. Miriam Checa Artos
PROFESOR TUTOR



PhD. Luis Domínguez Granda
PROFESOR COTUTOR

RESUMEN

Los denominados contaminantes emergentes están presentes en el medio acuoso y tienen su origen de los productos de consumo masivo, incluyendo los fármacos, estos están causando efectos adversos en el medio ambiente. El presente estudio busca evaluar el diseño de un humedal artificial horizontal de flujo superficial (HAFS) a escala de laboratorio para la remoción de dos fármacos, ibuprofeno y ciprofloxacina. Esta solución se plantea como una alternativa a la falta de tecnologías eficientes y de bajo costo para la remoción de contaminantes de este tipo.

Se utilizó recipientes de polipropileno como estructuras para los HAFS. Se evaluó la remoción de los contaminantes a una concentración de 3 mg/L. Se usó como lecho granito de río con una granulometría de 1-2mm y una porosidad del 96%. Se evaluaron las macrófitas Vetiver (*Chrysopogon zizanioides*) y Jacinto de agua (*Eichhornia crassipes*). La medición de las concentraciones de los contaminantes se realizó por medio de espectrofotometría UV-vis. También se midió el pH, temperatura, conductividad eléctrica y oxígeno disuelto. Se ejecutó un Diseño Factorial de Múltiples Niveles (DFMN) de los datos utilizando el programa estadístico Minitab 1.8.

Se obtuvo remociones de hasta 76,22% por parte de la especie *Chrysopogon zizanioides* y de hasta 80,26% por parte de la especie *Eichhornia crassipes*, siendo esta última la más eficiente.

El diseño implementado resulta ser adecuado para el estudio de remoción de los contaminantes estudiados. Los datos presentan una distribución uniforme y una buena correlación con la capacidad de remoción según el DFMN.

Palabras clave: Humedal artificial, fármacos, *Chrysopogon zizanioides*, *Eichhornia crassipes*.

ABSTRACT

The so-called emerging pollutants are present in the aqueous environment and have their origin from mass consumption products, including drugs, these are causing adverse effects on the environment. The present study seeks to evaluate the design of a horizontal surface flow constructed wetland (HAFS) at laboratory scale for the removal of two drugs, ibuprofen and ciprofloxacin. This solution is proposed as an alternative to the lack of efficient and low-cost technologies for the removal of contaminants of this type.

Polypropylene containers were used as structures for HAFS. The removal of contaminants at a concentration of 3 mg / L was evaluated. River granite with a granulometry of 1-2mm and a porosity of 96% was used as a bed. Vetiver (*Chrysopogon zizanioides*) and Water Hyacinth (*Eichhornia crassipes*) macrophytes were evaluated. Pollutant concentrations were measured using UV-vis spectrophotometry. The pH, temperature, electrical conductivity and dissolved oxygen were also measured. A Multiple Level Factorial Design (DFMN) of the data was executed using the statistical software Minitab 1.8.

Removals of up to 76.22% were obtained by the *Chrysopogon zizanioides* species and up to 80.26% by the *Eichhornia crassipes* species, the latter being the most efficient.

The implemented design turns out to be suitable for the study of removal of the pollutants studied. The data have a uniform distribution and a good correlation with the removal capacity according to the DFMN.

Keywords: Constructed Wetland, drugs, *Chrysopogon zizanioides*, *Eichhornia crassipes*.

ÍNDICE GENERAL

CAPÍTULO 1	1
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Descripción del problema.....	1
1.2. Justificación del problema.....	2
1.3. Objetivos	3
1.3.1. Objetivo General.....	3
1.3.2. Objetivos específicos.....	3
1.4. Marco Teórico	4
1.4.1. Contaminantes emergentes.....	4
1.4.2. Fármacos.....	5
1.4.3. Ibuprofeno	7
1.4.4. Ciprofloxacina.....	8
1.4.5. Procesos de remoción de contaminantes en medio acuoso.....	8
1.4.6. Humedales artificiales.....	9
CAPÍTULO 2	13
2. METODOLOGÍA	13
2.1. Materiales y métodos	13
2.2. Operación de los humedales artificiales.....	13
2.3. Diseño experimental.....	17
2.4. Preparación de especies vegetales	18
2.5. Preparación del lecho y materiales	18
2.6. Preparación de soluciones acuosas.....	19
2.7. Muestreo y almacenamiento	20
2.8. Medición de contaminantes en las aguas de los HAFS	20
2.9. Medición de parámetros fisicoquímicos	21

2.10. Análisis estadístico de los resultados	22
CAPÍTULO 3	23
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS	23
3.1. Respuestas de cuantificación y remoción de los contaminantes	23
3.2. Análisis de capacidad de remoción de los contaminantes entre las macrófitas.	25
3.3. Parámetros físicos y químicos estudiados	28
3.3.1. pH.....	28
3.3.2. Conductividad eléctrica.....	29
3.3.3. Oxígeno disuelto.....	30
3.3.4. Temperatura	32
3.4. Análisis estadístico de los resultados.....	32
CAPÍTULO 4	36
4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	36
4.1. Conclusiones.....	36
4.2. Recomendaciones.....	37
BIBLIOGRAFÍA	38
APÉNDICES.....	45
APÉNDICE A.....	46
APÉNDICE B.....	49
APÉNDICE C	51

ABREVIATURAS

AINE	Antiinflamatorio no esteroideo
HAFS	Humedal artificial de flujo superficial
HAFSSH	Humedal artificial de flujo subsuperficial horizontal
HAFSSV	Humedal artificial de flujo subsuperficial vertical
SST	Sólidos suspendidos totales
DBO5	Demanda bioquímica de oxígeno
TRH	Tiempo de residencia hidráulica
TDE	Tipo de diseño experimental
TC	Tipo de contaminante
V	Vetiver
J	Jacinto de agua
L	Lecho
DFMN	Diseño Factorial de Múltiples Niveles
CR	Capacidad de remoción

SIMBOLOGÍA

µg	Microgramos
ng	Nanogramos
mg	Miligramo
g	Gramo
kg	Kilogramo
L	Litro
mL	Mililitro
ppm	Partes por millón
cm	Centímetro
cm ²	Centímetro cuadrado
m	Metro
°C	Grado Celsius
µS	MicroSiemens

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Ubicación Geográfica en la que se realizó el estudio de presencia de contaminantes emergentes en aguas superficiales de Ecuador.	7
Figura 1.2 Humedal artificial de flujo subsuperficial.	10
Figura 1.3 Humedal artificial de flujo superficial.	10
Figura 2.1 Humedales artificiales de flujo superficial con plantas y lecho a) Vetiver (<i>Chrysopogon zizanioides</i>) b) Jacinto de agua (<i>Eichhornia crassipes</i>)	14
Fuente: Elaborado por autor.....	14
Figura 2.2 Humedales artificiales de flujo superficial sin lecho a) Vetiver (<i>Chrysopogon zizanioides</i>) b) Jacinto de agua (<i>Eichhornia crassipes</i>).	15
Figura 2.3 Humedal artificial de flujo superficial solo con lecho.	16
Figura 3.1 Remoción de ibuprofeno y ciprofloxacina para cada diseño experimental.....	27
Figura 3.2 Mediciones de pH para los sistemas experimentales con ibuprofeno	28
Figura 3.3. Mediciones de pH para los sistemas experimentales con ciprofloxacina	29
Figura 3.4 Mediciones de conductividad eléctrica para los sistemas experimentales con ibuprofeno	30
Figura 3.5 Mediciones de conductividad eléctrica para los sistemas experimentales con ciprofloxacina.	30
Figura 3.6 Mediciones de oxígeno disuelto para los sistemas experimentales con ibuprofeno.	31
Figura 3.7 Mediciones de oxígeno disuelto para los sistemas experimentales con ciprofloxacina.	31
Figura 3.8 Gráfica prueba de normalidad Kolmogorov-Smirnov.....	33
Figura 3.9 Grafica de interacción entre factores TDE-TC para CR (capacidad de remoción)	35
Figura A.1 Curva de calibración del ibuprofeno.....	47
Figura A.2 Curva de calibración para ciprofloxacina.	48
Figura C.1 Grafica de residuos para respuesta CR.....	52
Figura C.2 Diagrama de Pareto para la respuesta de capacidad de remoción.	53

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1 Numero países de cada región de Naciones Unidas en los que se encontraron estos 16 fármacos en aguas superficiales, subterráneas y agua potable.	6
Tabla 1.2 Mecanismos de remoción de fármacos en humedales artificiales....	12
Tabla 2.1 Diseño experimental aplicado en el presente proyecto.	17
Tabla 2.2 Experimentos realizados en el presente proyecto.	17
Tabla 3.1 Concentraciones de ibuprofeno para cada sistema experimental	23
Tabla 3.2 Medidas de absorbancia y concentraciones de ciprofloxacina para cada sistema experimental.....	24
Tabla 3.3. Respuestas de remoción de ibuprofeno para cada sistema experimental.....	24
Tabla 3.4 Respuestas de remoción de ciprofloxacina en cada sistema experimental.....	25
Tabla 3.5 Factores y niveles del sistema desarrollado.....	32
Tabla 3.6 Resultados de la prueba de Levene.	33
Tabla 3.7 Resultados ANOVA.	34
Tabla A.1 Absorbancias medidas en experimentos con ibuprofeno.....	46
Tabla A.2 Absorbancias medidas en experimentos con ciprofloxacina.....	46
Tabla A.3 Datos para curva de calibración ibuprofeno.....	47
Tabla A.4 Datos para curva de calibración ciprofloxacina.....	48
Tabla B.1 Mediciones promedio de parámetros fisicoquímicos en los experimentos con presencia de ibuprofeno.....	49
Tabla B.2. Mediciones promedio de parámetros fisicoquímicos en los experimentos con presencia de ciprofloxacina.....	50
Tabla C.1 Información acerca de los factores en el DFMN.	51
Tabla C.2 Análisis de varianza del DFMN.	51
Tabla C.3 Resumen del modelo en el DFMN.....	51
Tabla C.4 Coeficientes obtenidos en el DFMN.....	51
Tabla C.5 Resumen del Diseño factorial de múltiples niveles.....	52

CAPÍTULO 1

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Descripción del problema

Los hábitos de consumo actuales de nuestra sociedad (surfactantes, productos farmacéuticos, productos para el cuidado personal, aditivos industriales, entre otros) han generado un grupo de contaminantes que han pasado inadvertidos debido a que no han sido regulados, llamados contaminantes emergentes. Han despertado el interés los productos farmacéuticos, que se consideran contaminantes emergentes debido a su alto consumo, introducción continua al medio, persistencia y sus efectos ecotoxicológicos (Cervantes & Londoño, 2017).

La presencia de fármacos en los efluentes y ambientes acuáticos se ha detectado desde la década de 1980, pero eventos recientes debido a sus efectos adversos han ayudado a resaltar este problema. Estos compuestos están causando efectos ecotoxicológicos crecientes en los organismos del medio ambiente acuático y terrestre, que pueden incluir el desarrollo de resistencia a los antimicrobianos, disminución de la diversidad del plancton e inhibición del crecimiento de las células embrionarias humanas (Fent, Weston, & Caminada, 2006; Klamerth et al., 2010; D. Zhang, Gersberg, Ng, & Tan, 2014a). Los antibióticos a muy bajas concentraciones están promoviendo la resistencia de las bacterias a ser eliminadas por estos compuestos. Su presencia en el medio acuático es ubicua debido a su remoción incompleta en plantas convencionales de tratamiento de agua residual (Rizzo et al., 2013).

Como las plantas de tratamiento de aguas residuales convencionales no han sido diseñadas para remover contaminantes emergentes, estos han llegado fácilmente a los cuerpos de agua. Finalmente, la producción de agua potable puede ser influenciada, porque toma como materia prima el agua de ríos, agua subterránea, y otras fuentes que son susceptibles a ser contaminadas. Tecnologías que incluyen ozonización, ósmosis inversa, procesos avanzados de oxidación y plantas de tratamiento de aguas residuales optimizadas, reducen el nivel de los contaminantes emergentes en el agua, pero estas no son altamente utilizadas debido a sus altos costos (Zhang, Gersberg, Hua, & Zhu, 2012).

La presencia de fármacos en el medio acuoso es un problema que afecta la calidad de vida de los seres vivos, incluyendo a los seres humanos, por lo que estos pueden llegar al agua potable que consumimos y por la escasez de este recurso en muchos lugares ha llevado a las personas a consumir de estas fuentes no tratadas. Además, debido a los altos costos de tecnologías de tratamiento de agua para disminuir estos contaminantes, se necesita de alternativas de bajo costo y eficientes para resolver este problema.

1.2. Justificación del problema

En la actualidad la presencia de contaminantes emergentes en el agua son una realidad y por consiguiente la escasez de este recurso en una calidad óptima para la vida acuática y terrestre; esto incluye el consumo humano, debido al incremento de compuestos emitidos por el alto consumo de productos como fármacos, que están dentro del grupo de contaminantes emergentes. Otra causa es la poca eficiencia de tratamientos convencionales y el alto costo de tecnologías eficaces. Por este problema, cualquier alternativa de bajo costo y eficiente en la remoción de contaminantes emergentes es imprescindible.

Los humedales artificiales están creciendo en popularidad por su bajo impacto ambiental y economía alternativa para purificar agua contaminada.

En efecto, los humedales artificiales tienen el potencial para eliminar una gran variedad de contaminantes emergentes.

Mientras que los seres humanos han descargado aguas residuales en el medio ambiente, los humedales han estado involucrados de manera natural en la limpieza de las aguas residuales. En el siglo pasado, los humedales artificiales empezaron a ser construidos con el propósito de tratar diferentes tipos de aguas residuales y en las últimas décadas estos han sido desarrollados en sistemas totalmente diseñados. Actualmente estos son definidos como sostenibles, de bajo costo y eficientes sistemas diseñados para el tratamiento de agua, con servicios ecosistémicos integrados.

Debido al problema de la creciente presencia de los fármacos en el medio acuoso por estar ligada al elevado consumo humano, se busca estudiar el funcionamiento de humedales artificiales a nivel de laboratorio con las especies *Chrysopogon zizanioides* y *Eichhornia crassipes* en la remoción de estos contaminantes.

1.3. Objetivos

1.3.1. Objetivo General

Probar el funcionamiento de un humedal artificial horizontal de flujo superficial a escala de laboratorio para la remoción de dos fármacos en aguas sintéticas.

1.3.2. Objetivos específicos

- Implementar el diseño de un humedal artificial horizontal de flujo superficial a escala de laboratorio.
- Ensayar la remoción de ibuprofeno y ciprofloxacina como contaminantes emergentes con Vetiver (*Chrysopogon zizanioides*) y Jacinto de agua (*Eichhornia crassipes*) en el humedal artificial construido.
- Realizar un análisis estadístico de los datos obtenidos en los ensayos en relación con los parámetros de diseño del humedal artificial.

1.4. Marco Teórico

1.4.1. Contaminantes emergentes

La presencia de los denominados contaminantes emergentes en el medio ambiente es un problema que ha sido detectado en las últimas décadas. Estos contaminantes se encuentran en los productos consumidos por el ser humano, tales como productos de cuidado personal, plastificantes, pesticidas, surfactantes, etc. Remover estos contaminantes parece una tarea difícil. Actualmente no son regulados alrededor del mundo, pero han surgido intentos de la Unión Europea y Norteamérica por hacer una lista prioritaria para reducir la introducción de estos contaminantes en el medio. Estos son lanzados continuamente al medio ambiente, por lo que no necesitan ser persistentes para causar efectos negativos (Taheran, Naghdi, Brar, Verma, & Surampalli, 2018).

Los efluentes de las plantas de tratamiento de aguas residuales (WWTP por sus siglas en inglés) es una de las principales fuentes de contaminantes emergentes que llegan a aguas superficiales y terminan en sedimentos, aguas subterráneas y el mar. La razón de que estos contaminantes estén presentes en los efluentes de plantas de tratamiento convencionales es que están diseñadas para una purificación del agua (reducción de nitrógeno, fósforo, demanda biológica de oxígeno y patógenos) que no es capaz de tratar estos compuestos a las bajas concentraciones en las que se encuentran (en el rango de ngL^{-1} a μgL^{-1}) (Deblonde & Cossu-Leguille, 2011).

Los contaminantes emergentes tienen propiedades químicas variadas y se presentan en formas complejas a muy bajas concentraciones. Este hecho ha llevado a la falta de métodos estandarizados eficientes para su detección. Este es un gran desafío analítico que ha obstaculizado la obtención de datos sobre ocurrencia, ecotoxicología y evaluación de riesgos de estos contaminantes (Alexander, Hai, & Al-aboud, 2012; Dosis et al., 2017).

1.4.2. Fármacos

Los fármacos han revolucionado la vida moderna y son un componente importante para una sociedad saludable. Estos han sido detectados en efluentes de aguas residuales, aguas superficiales y subterráneas, y en agua potable a bajas concentraciones (Wilkinson, Hooda, Barker, Barton, & Swinden, 2017).

Estos compuestos que no son monitoreados de manera rutinaria pueden causar efectos negativos en el medio. En la Conferencia Internacional de Administración de Químicos (ICCM por sus siglas en inglés) realizada en 2015, la industria farmacéutica y los cuerpos no gubernamentales acordaron que el medio ambiente ahora necesita protección de la contaminación farmacéutica (Miller, Bury, Owen, MacRae, & Barron, 2018).

La presencia de fármacos ha tenido la atención principal en las investigaciones de monitoreo de las dos últimas décadas (Daughton, 2016). Las plantas de tratamientos de aguas residuales son consideradas las principales fuentes de fármacos, colectados de las descargas urbanas e industriales, y estos tratamientos convencionales nos son capaces de removerlos eficientemente (Verlicchi, Al Aukidy, & Zambello, 2012).

Gran parte de los fármacos son persistentes y bioacumulativos, por lo que presentan un gran potencial para desarrollar efectos tóxicos en la vida salvaje y humana por su exposición a pequeñas concentraciones (Fröhlich, Foletto, & Dotto, 2019). Los antibióticos son los de mayor preocupación debido a que a bajas concentraciones en vez de matar bacterias promueven una reacción mutagénica en la cual estos microorganismos son capaces de desarrollar genes que las hacen resistentes a los antibióticos (Rizzo et al., 2013).

Más de 200 ingredientes farmacéuticos activos han sido detectados en todo el mundo en rangos de ngL^{-1} a μgL^{-1} . Los principales grupos detectados son antibióticos, analgésicos, reguladores de lípidos y antidepresivos (R. Hughes, Kay, & E. Brown, 2012).

En 2016 se hizo una publicación que compilo una base de datos de 123,761 entradas para 631 productos farmacéuticos únicos reportados en 71 países, en aguas superficiales, subterráneas y agua potable. Se encontró que 16 productos farmacéuticos coincidían en todas las regiones de Naciones Unidas, ver Tabla 1.1 (aus der Beek et al., 2016).

Tabla 1.1 Numero países de cada región de Naciones Unidas en los que se encontraron estos 16 fármacos en aguas superficiales, subterráneas y agua potable.

Fármaco	Grupo	África	Asia-Pacífico	EOR	LACA	EOC	Global
Diclofenaco	Analgésico	3	8	13	3	23	50
Carbamazepina	Antiepiléptico	3	6	13	2	24	48
Ibuprofeno	Analgésico	3	8	10	2	24	47
Sulfametoxazol	Antibiótico	5	9	10	2	21	47
Naproxeno	Estrógeno	2	8	10	2	23	45
Estrona	Estrógeno	1	10	6	2	16	35
Estradiol	Estrógeno	2	9	4	2	17	34
Etinilestradiol	Estrógeno	1	8	3	2	17	31
Trimetoprima	Antibiótico	2	9	3	2	13	29
Paracetamol	Analgésico	1	6	4	3	15	29
Ácido clofíbrico	Hipolipemiente	1	3	5	2	12	23
Ciprofloxacina	Antibiótico	1	5	1	2	11	20
Ofloxacino	Antibiótico	1	4	1	1	9	16
Estriol	Estrógeno	1	1	2	1	10	15
Norfloxacin	Antibiótico	1	4	1	2	7	15
Ácido acetilsalicílico	Analgésico	1	4	1	2	7	15

EOR: Europa Oriental; LACA: Latinoamérica y El Caribe; EOC: Europa Occidental

Basado en (aus der Beek et al., 2016)

En 2015 se publicó un estudio desarrollado en Ecuador que demostró la presencia de fármacos a lo largo de los ríos San Pedro-Guayllabamba-Esmeraldas. Esta cuenca colecta el agua residual de Quito y supe de agua potable a la ciudad de Esmeraldas (ver Figura1.1). Se encontraron venlafaxina, carbazepina, sulfametoxazol, benzoilecgonina y estrógenos

esteroideos. De estos fármacos se encontró que algunos se degradaban a lo largo del río, y a otros no les hacía efecto el proceso de tratamiento de agua potable de la ciudad de Esmeraldas (Voloshenko-Rossin et al., 2015).

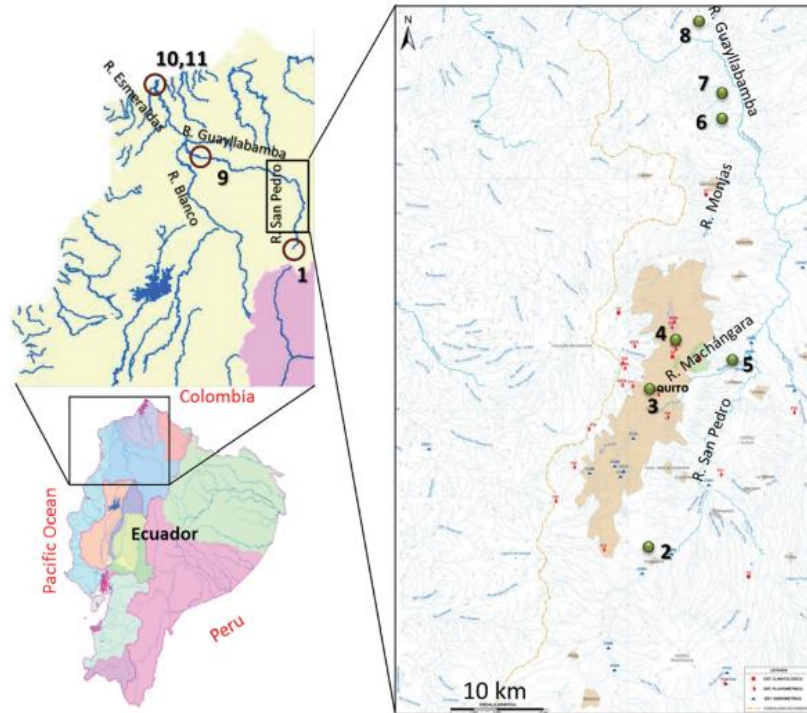


Figura 1.1 Ubicación Geográfica en la que se realizó el estudio de presencia de contaminantes emergentes en aguas superficiales de Ecuador.
(Voloshenko-Rossin et al., 2015)

1.4.3. Ibuprofeno

El ibuprofeno es un medicamento antiinflamatorio no esteroideo (AINE) que ha demostrado ser seguro y eficaz para tratar muchos tipos diferentes de dolores. El ibuprofeno (C₁₃H₁₈O₂), se nombra ácido 2-(4-isobutilfenil) propiónico de acuerdo con el IUPAC, es derivado del ácido propiónico (Desjardins et al., 2002).

Los AINEs son los más abundantes, con el ibuprofeno entre las moléculas más frecuentes y concentradas (Luo et al., 2014). El ibuprofeno es uno de los contaminantes prioritarios de la Unión Europea (Sudhakaran, Maeng, & Amy,

2013). En el medio acuático causa efectos adversos en peces, macroinvertebrados y algas (Abu Hasan et al., 2016; Collado et al., 2012).

1.4.4. Ciprofloxacina

La ciprofloxacina de fórmula $C_{17}H_{18}FN_3O_3$ se clasifica como antibiótico, estos se encargan de combatir la actividad microbiana para prevenir o controlar enfermedades (Yi et al., 2017). Se ha encontrado que en la última década la aplicación de drogas sintéticas como la ciprofloxacina ha aumentado. Esta pertenece al grupo de las fluoroquinolonas, que son antibióticos altamente prescritos por su amplio espectro de actividad. La ciprofloxacina es parte de la tercera generación de antibióticos fluoroquinolonas que son frecuentemente encontrados en el medio ambiente por su prolongada persistencia (Pan et al., 2018; Panja, Sarkar, Li, & Datta, 2019).

1.4.5. Procesos de remoción de contaminantes en medio acuoso

Los procesos para el tratamiento de agua se pueden dividir en eliminación física (sedimentación, precipitación, absorción, filtración, intercambio iónico, etc), desinfección química (cloración, ozonización, irradiación ultravioleta, etc) y tratamiento biológico (lodo activado, reactores enzimáticos, entre otros). Estas tecnologías pueden ser apropiadas y efectivas económicamente para un determinado propósito. Por ejemplo, la osmosis inversa sirve para desalinizar el agua, y la cloración es económica para desinfectar agua potable. Pero las aguas que involucran materia orgánica muy compleja, fármacos, monómeros, entre otros, no son capaces de ser tratadas por tecnologías sencillas (Anastasi et al., 2012; Liu, Kanjo, & Mizutani, 2009).

Los biorreactores de membranas y los sistemas de ultrafiltración son tecnologías que realizan un tratamiento de alta calidad. Sin embargo, para eliminar contaminantes emergentes se requeriría formar un sistema híbrido de varias de estas tecnologías complejas para tener un tratamiento de calidad óptima. Estas técnicas, aunque pueden ser efectivas tienen un alto costo para

remover contaminantes emergentes. Por lo cual cada vez se está buscando más soluciones verdes y económicas (Grandclément et al., 2017; Taheran et al., 2018).

1.4.6. Humedales artificiales

1.4.6.1. Definición

Los humedales artificiales son estructuras multifuncionales de aguas poco profundas para la retención de contaminantes, construidas con materiales predominantemente naturales como el suelo, el agua y la biota para facilitar de manera controlada los procesos hidrológicos, físicos, químicos y biológicos deseables de los humedales naturales. (Kandasamy & Vigneswaran, 2008)

En el tratamiento de aguas residuales, el humedal artificial es una estructura de tratamiento que reproduce los procesos que ocurren en los humedales naturales. Los humedales artificiales son sistemas complejos e integrados en los que el agua, las plantas, los animales, los microorganismos y el medio ambiente (el sol, el suelo y el aire) interactúan para mejorar la calidad del agua. (Tanaka, Ng, Jinadasa, Ng, & Gunaratne, 2011)

1.4.6.2. Tipos de humedales artificiales

Según (Tanaka et al., 2011) Los humedales artificiales generalmente se pueden clasificar como:

- Humedales artificiales de flujo subsuperficial (HAFSS) (ver Figura 1.2): Las aguas residuales fluyen debajo de un sustrato grueso (medio de lecho) como una matriz de lecho de grava y a profundidades de no más de 0.6 m.
- Humedales artificiales de flujo superficial o flujo libre (HAFS) (ver Figura 1.3): Las aguas residuales fluyen por encima y en profundidades poco profundas de una superficie de suelo impermeable. Por lo general las

profundidades son menores de 0.5 m. El agua luego fluye a través de un denso crecimiento de vegetación.

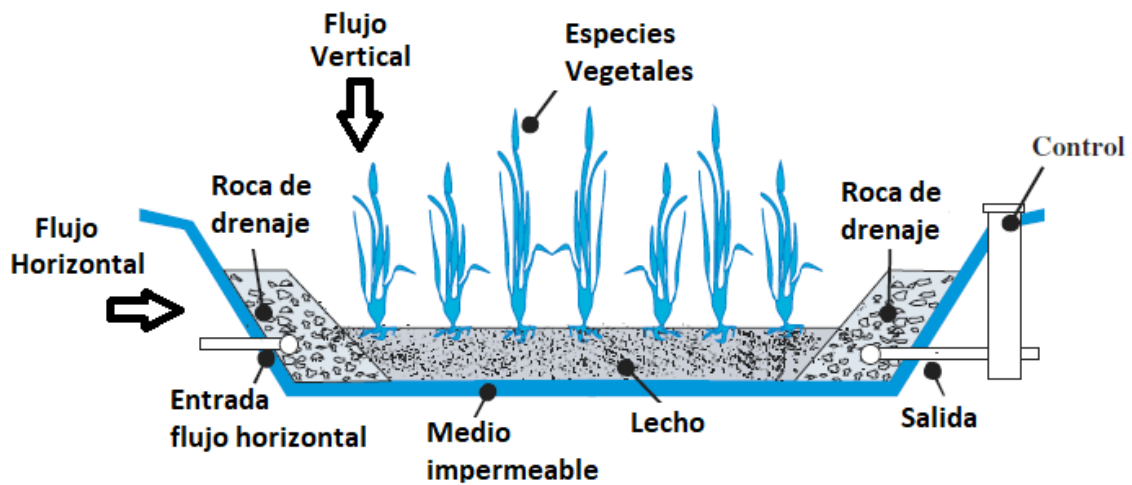


Figura 1.2 Humedal artificial de flujo subsuperficial.

Basado en (Tanaka et al., 2011)

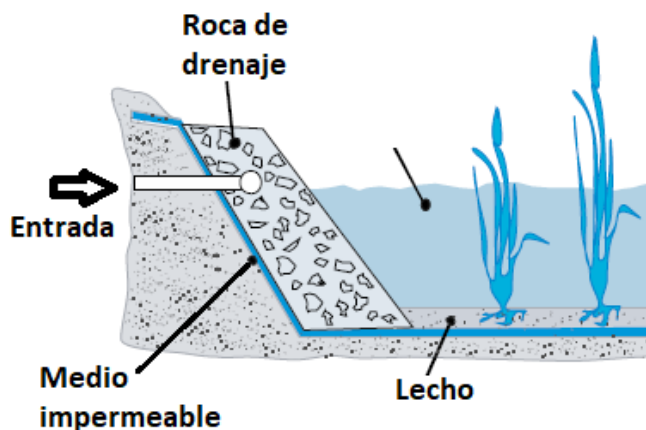


Figura 1.3 Humedal artificial de flujo superficial.

Basado en (Tanaka et al., 2011)

La dirección del flujo dentro de los humedales FSS para fines de tratamiento puede ser horizontal (HAFSSH) o vertical (HAFSSV). Los HAFSS tienen una capacidad de tratamiento significativamente mayor por unidad de área que los humedales HAFS. Los sistemas combinados o humedales híbridos contienen una combinación de procesos de tratamiento de HAFS y HAFSS (Kandasamy & Vigneswaran, 2008).

En general, los criterios de diseño para los humedales HAFSS no difieren sustancialmente de los humedales HAFS, aunque debe tenerse en cuenta que la hidrología del sistema y la tasa de eliminación de contaminantes puede ser notablemente diferentes (Tanaka et al., 2011).

1.4.6.3. *Procesos de tratamiento en humedales artificiales*

Se ha demostrado que los humedales artificiales son una tecnología sostenible y una alternativa a las plantas de tratamiento de aguas residuales convencionales para la eliminación eficiente de diversos contaminantes, incluidos los sólidos suspendidos totales (SST), la demanda bioquímica de oxígeno (DBO5), nitrógeno, fósforo, metales pesados, contaminantes microbianos y para los conocidos contaminantes emergentes (Kadlec, 2003; D. Zhang et al., 2014).

En los humedales artificiales pueden ocurrir procesos físicos, químicos y biológicos complejos simultáneamente, incluyendo volatilización, sorción, sedimentación, fitodegradación, absorción y acumulación de plantas, así como degradación microbiana (Hijosa-Valsero, Matamoros, Martín-Villacorta, Bécares, & Bayona, 2010; D. Zhang et al., 2014).

En la Tabla 1.2 se muestran los principales mecanismos de remoción de fármacos en humedales artificiales.

Tabla 1.2 Mecanismos de remoción de fármacos en humedales artificiales.

Mecanismo	Descripción
Degradación fotolítica	El más importante y predominante mecanismo de remoción de ciertos fármacos. La disponibilidad de la luz del sol para la fotólisis, intensidad de la luz y su atenuación por la profundidad del agua son factores importantes
Sorción	Existe adsorción de fármacos por parte del sustrato. Puede ocurrir por interacciones electrostáticas. Muchos compuestos hidrofóbicos tienden a ser removidos con este mecanismo. Tanto las propiedades del compuesto (solubilidad en el agua, estructura, propiedades ácido/base, etc.) como las del sustrato (contenido de materia orgánica, potencial redox, pH, etc.) son importantes para promover este mecanismo.
Absorción de plantas y fitodegradación	Se realiza por absorción directa, acumulación y traslocación en las plantas. Depende mucho de la hidrofobicidad del compuesto. Se ha encontrado que los compuestos más hidrofílicos tienen un alto potencial para ser absorbidos por las raíces de las plantas. Muchas plantas acuáticas poseen capacidades metabólicas que degradan los contaminantes orgánicos a compuestos no tóxicos.
Degradación microbiana	Durante el proceso de biodegradación los fármacos pueden someterse a mineralización, transformación a compuestos más hidrofóbicos, o transformación a compuestos más hidrofílicos. Este mecanismo depende de la estructura química del compuesto, siendo algunos fármacos más degradados que otros por las comunidades microbianas.

Basado en (D. Zhang, Gersberg, Ng, & Tan, 2014)

CAPÍTULO 2

2. METODOLOGÍA

2.1. Materiales y métodos

En el presente proyecto se evaluaron tres sistemas de Humedales Artificiales de Flujo Superficial (HAFS): con plantas y lecho (ver Figura 2.1a y 2.1b), solo con plantas (ver Figura 2.2a y 2.2b) y solo con lecho (ver Figura 2.3). El material de los recipientes que conformaron los HAFS es polipropileno y constaron de las siguientes dimensiones: 68 cm de largo, 34 cm de ancho, 35 cm de altura y un espesor de 2mm. El lecho o material poroso que se utilizó fue granito de río proveniente de comerciales de construcción, con una granulometría de 1 a 2 mm y una porosidad de 96%. Se agregó 5 kg de lecho a los HAFS evaluados con este. Las plantas (especies macrófitas) que se probaron en los humedales fueron Vetiver (*Chrysopogon zizanioides*) y Jacinto de agua (*Eichhornia crassipes*). Se ensayó el tratamiento de aguas sintéticas con ibuprofeno y ciprofloxacina a una concentración de 3 mg/L . Los experimentos se llevaron a cabo en el Laboratorio de Servicios Generales de la Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas de la Escuela Superior Politécnica del Litoral (ESPOL), un ambiente cerrado con una temperatura media de 24 °C.

2.2. Operación de los humedales artificiales

La altura de la columna de agua se mantuvo a una altura de 20 cm (Figura 2.1, Figura 2.2, Figura 2.3). Las plantas se colocaron en los humedales de tal manera que tengan una separación de 20 cm (Figura 2.1, Figura 2.2). Se ingresaron 6 especies vegetales que con las dimensiones de los recipientes se calculó una densidad de vegetación de $2,59 * 10^{-3} \frac{\text{plantas}}{\text{cm}^2}$. Según un

estudio de optimización de los parámetros de diseño de HAFS realizado por (Guo et al., 2019), en el cual se evaluó la especie *Scripus tabernaemontani*, los valores que se eligieron para la altura de la columna del agua y la separación de las plantas mejoran la remoción de contaminantes en el agua.

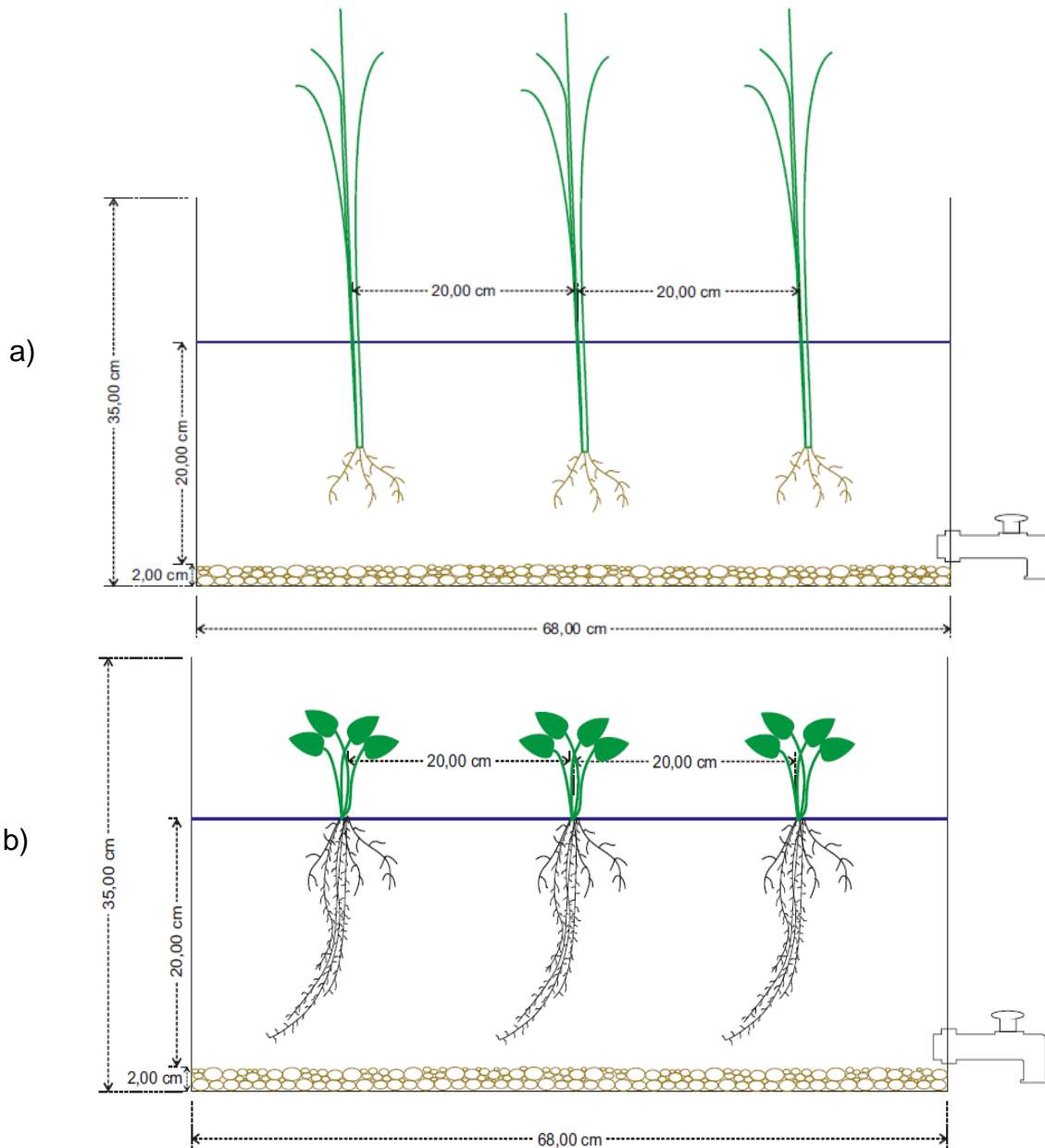


Figura 2.1 Humedales artificiales de flujo superficial con plantas y lecho a) Vetiver (*Chrysopogon zizanioides*) b) Jacinto de agua (*Eichhornia crassipes*)

Fuente: Elaborado por autor

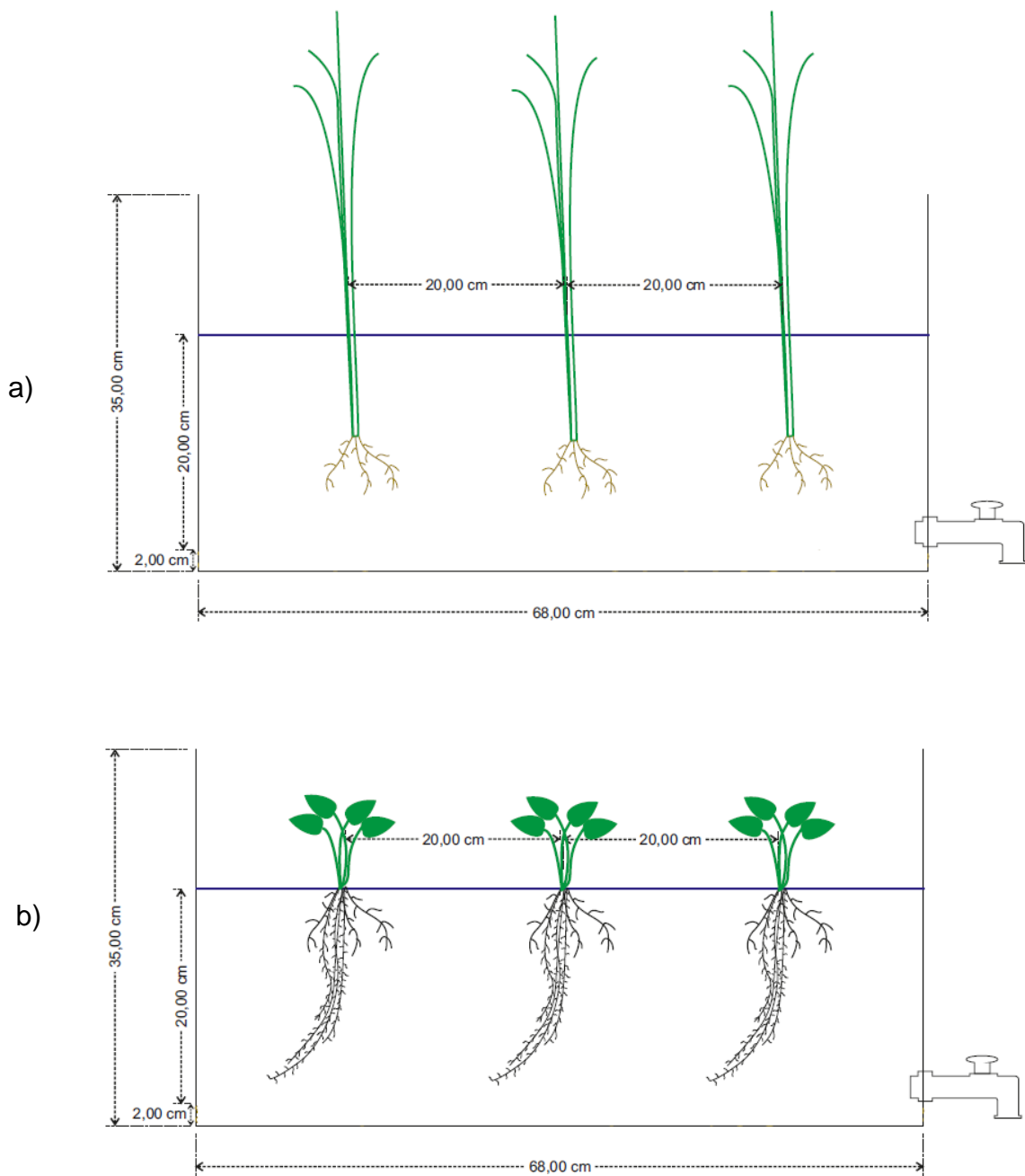


Figura 2.2 Humedales artificiales de flujo superficial sin lecho a) Vetiver (*Chrysopogon zizanioides*) b) Jacinto de agua (*Eichhornia crassipes*).

Fuente: Elaborado por autor

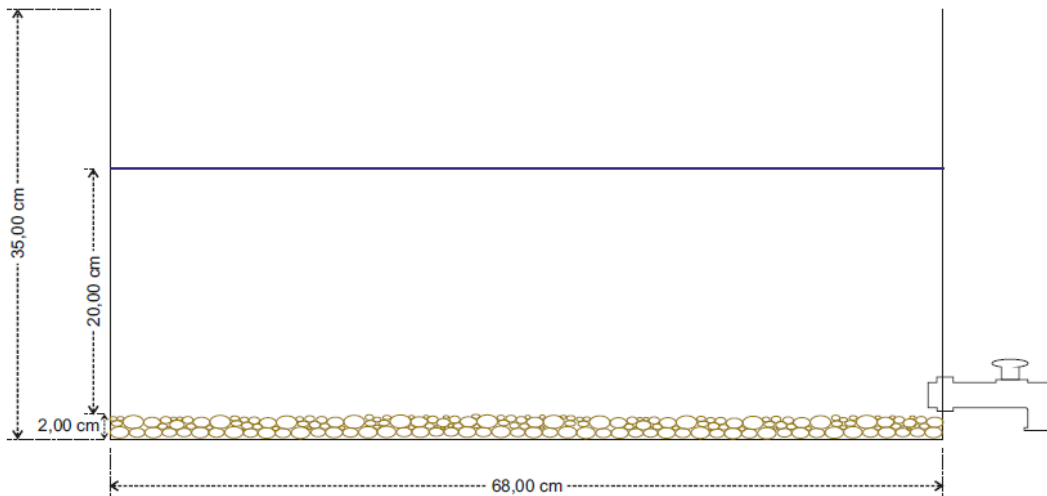


Figura 2.3 Humedal artificial de flujo superficial solo con lecho.

Fuente: Elaborado por autor

Estos humedales se operaron con un modo de carga batch y un tiempo de residencia hidráulica (TRH) de 5 días. Se determinó el tiempo de residencia basándose en que estos fármacos se remueven con una cinética de primer orden según (L. Zhang et al., 2017). El cálculo del tiempo de residencia se realizó siguiendo el modelo biocinético de primer orden de Metcalf & Eddy (1991). Según (Tanaka et al., 2011) las ecuaciones del modelo cinético son las que siguen:

$$\frac{C_e}{C_i} = e^{-K_T * t} \quad (2.1)$$

$$K_T = 0,678(1,06)^{T-20} [d^{-1}] \quad (2.2)$$

Donde:

C_e = Concentración del contaminante en el efluente

C_i = Concentración del contaminante en el afluente

K_T = Parámetro de velocidad de reacción [d^{-1}]

t = Tiempo de residencia hidráulica [d]

T = Temperatura del agua o temperatura ambiente [°C]

2.3. Diseño experimental

Para evaluar la remoción de los contaminantes (fármacos) en los HAFS se utilizó el diseño experimental presente en la Tabla 2.1. Se ensayó la remoción de cada contaminante en los tres sistemas descritos, para los sistemas 1) y 2) con cada una de las especies macrófitas, Vetiver (*Chrysopogon zizanioides*) y Jacinto de agua (*Eichhornia crassipes*), dando como resultado 10 experimentos (Tabla 2.2). Para cada experimento se obtuvo 3 respuestas con lo que se obtuvo 30 datos de remoción.

Tabla 2.1 Diseño experimental aplicado en el presente proyecto.

Sistema	Especie Macrófita	Contaminante
1) Plantas y lecho	Vetiver	Ibuprofeno
	Jacinto de agua	Ciprofloxacina
2) Solo plantas	Vetiver	Ibuprofeno
	Jacinto de agua	Ciprofloxacina
3) Solo lecho	-	Ibuprofeno
		Ciprofloxacina

Fuente: Elaborado por autor.

Tabla 2.2 Experimentos realizados en el presente proyecto.

Experimento	Sistema experimental	Nomenclatura	Contaminante
1	Vetiver + Lecho	V+L	Ibuprofeno
2	Jacinto + Lecho	J+L	Ibuprofeno
3	Solo Vetiver	V	Ibuprofeno
4	Solo Jacinto	J	Ibuprofeno
5	Solo Lecho	L	Ibuprofeno
6	Vetiver + Lecho	V+L	Ciprofloxacina
7	Jacinto + Lecho	J+L	Ciprofloxacina
8	Solo Vetiver	V	Ciprofloxacina
9	Solo Jacinto	J	Ciprofloxacina
10	Solo Lecho	L	Ciprofloxacina

Fuente: Elaborado por autor.

2.4. Preparación de especies vegetales

Antes de colocar las especies vegetales (*Chrysopogon zizanioides* y *Eichhornia crassipes*) en los HAFS, fueron expuestas a un periodo de aclimatación de 15 días. Esto constó de lavar las plantas con abundante agua quitándole todo residuo de materia orgánica muerta y tierra, presentes en el tallo, hojas y raíces, para luego colocarlas en recipientes con agua en un ambiente cerrado, dejándolas en esas condiciones por el tiempo ya descrito. Esto se realizó con el objetivo de reducir microorganismos que puedan influenciar de manera negativa y que las plantas se adapten a las condiciones a las que estarían expuestas en el periodo de experimentación. Este proceso se llevó a cabo en el invernadero del Centro de Investigaciones Biotecnológicas del Ecuador (CIBE) ubicado en la Escuela Superior Politécnica del Litoral (ESPOL).

Antes de ingresar las macrófitas a los HAFS se midió su masa y longitud de raíces. Se cuidó que la masa todas las especies presentes en el mismo experimento estén en un rango cercano (no más de 5g de diferencia) y que las raíces no tuvieran una longitud inferior a 15 cm.

2.5. Preparación del lecho y materiales

Como el lecho utilizado (granito de río) provenía de una cantera, fue necesario lavarlo adecuadamente. Se lo lavó con abundante agua potable para liberarlo de materia orgánica y partículas finas. Luego se lo dejó reposar por 20 minutos con suficiente agua destilada y una cantidad de solución al 5 % de hipoclorito de sodio equivalente a 5mL por cada 8 L de agua. Al final fue enjuagado con agua destilada y puesto a secar. Las sugerencias de lavado del lecho fueron tomadas de (Rangel-Peraza et al., 2019). Los recipientes que conformaron los HAFS fueron lavados con detergente y la solución de hipoclorito de sodio al 5%.

2.6. Preparación de soluciones acuosas

Para cada HAFS se preparó 45 litros de una solución del contaminante a una concentración de 3 mg/L . Estas soluciones se prepararon con agua potable.

Para el caso del ibuprofeno se obtuvieron los cristales de este compuesto a través de un proceso de purificación a partir de tabletas comerciales. El solvente que se utilizó fue metanol. El procedimiento de purificación utilizado fue el siguiente:

- 1) Pulverizar 10 tabletas de 600mg de ibuprofeno hasta obtener un polvo fino.
- 2) Mezclar el polvo con 50 mL de metanol.
- 3) Extraer por 2 horas con calentamiento y agitación.
- 4) Cristalizar de 0-4 °C, y filtrar.
- 5) Dejar secar los cristales por 8 días.

Se preparó 500 mL de una solución de 2000 mg/L de ibuprofeno en metanol y de ahí se tomó las alícuotas necesarias para preparar las soluciones de 3 mg/L .

La ciprofloxacina también se obtuvo a partir de tabletas comerciales, pero para este caso se mantuvo en solución acuosa. Se utilizó como solvente una solución de HCl 0,1 M. El proceso de extracción que se utilizó es el siguiente:

- 1) Pulverizar 2 tabletas de 500 mg de ciprofloxacina, de manera que se obtenga una cantidad equivalente a 1000 mg. Cuidar obtener un polvo fino.
- 2) Mezclar con 1 L de solución HCL 0,1 M.
- 3) Extraer con agitación a 600 rpm por 40 minutos.
- 4) Filtrar la solución con papel filtro nº40.
- 5) Transferir la solución resultante a un matraz aforado de 1 L.
- 6) Aforar con HCl 0,1 M.

Del procedimiento anterior se obtuvo una solución 1000 mg/L de ciprofloxacina, de donde se tomaron las alícuotas para preparar las soluciones 3 mg/L de los HAFS.

Las soluciones de los HAFS se prepararon en un recipiente a parte (no se debe utilizar el mismo del HAFS), mezclando agua potable y la alícuota de la solución madre del contaminante hasta completar los 45 L. Para homogenizar la solución se agitó durante 10 minutos.

2.7. Muestreo y almacenamiento

Las muestras se tomaron al iniciar el experimento y al pasar el tiempo de residencia determinado por la salida de los HAFS. Estas se almacenaron según lo recomendado por (L. Zhang et al., 2017). Las muestras para medir las concentraciones de los fármacos se tomaron en tubos Eppendorf de 2 mL y se almacenaron a una temperatura de $4 \text{ }^\circ\text{C}$. Las muestras de agua para medir los parámetros fisicoquímicos se tomaron en frascos de polietileno de 250 mL y se almacenaron a -18°C .

2.8. Medición de contaminantes en las aguas de los HAFS

La medición de ambos contaminantes (ibuprofeno y ciprofloxacina) se realizó utilizando un espectrofotómetro UV-Vis marca Thermo Scientific AquaMate Plus, que tiene un rango 190-1100nm UV-Vis, una exactitud de $\pm 1,0 \text{ nm}$ y una repetibilidad de $\pm 0,2 \text{ nm}$. Se utilizó la lámpara de Deuterio y celdas de cuarzo de 5 mL para la lectura de absorbancias.

Se obtuvo previamente curvas de calibración de los dos contaminantes, para lo que se requirió de estándares de ibuprofeno y ciprofloxacina. Se preparó 50 mL de una solución madre 10 mg/L de cada fármaco puro, y se tomó alícuotas para preparar los estándares de $1,2,3,4,5 \text{ mg/L}$. Finalmente se

midió la absorbancia para cada estándar, de manera que se obtuvieron los puntos para la curva de calibración. Se programó en el espectrofotómetro una longitud de onda $\lambda=223$ nm para el ibuprofeno y $\lambda=273$ nm para la ciprofloxacina. El solvente para el ibuprofeno fue metanol grado reactivo, y para la ciprofloxacina HCl 0,1 M, de manera que estos solventes fueron los utilizados como blancos en el espectrofotómetro. Para ambos casos se obtuvo una curva de calibración con un $R^2=0,9954$ (Ver APÉNDICE A), con la cual se calcularon las concentraciones en función de las absorbancias.

Las muestras al inicio y al final de cada experimento fueron filtradas usando filtros de acetato de celulosa estéril para jeringa de 0,45 μm marca Sartorius previo a la medición en el espectrofotómetro. Estas mediciones se realizaron en el Laboratorio de Aguas de la Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas.

2.9. Medición de parámetros fisicoquímicos

Se evaluó la variación de ciertos parámetros físicos y químicos en las aguas sintéticas de los HAFS durante el tiempo de residencia, con el objetivo de analizar las condiciones del experimento. Los parámetros que se midieron son: pH, temperatura, conductividad eléctrica y oxígeno disuelto.

Para la determinación de estos parámetros se utilizó el equipo multiparámetro marca HACH modelo HQ4D presente en el Laboratorio de Aguas de la Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas.

Como las muestras se almacenaron a -18 °C, se dejaron descongelar y luego se procedió a medir los parámetros. Todas las muestras fueron medidas a temperaturas de alrededor de 20°C. Todas las mediciones de estos parámetros se muestran en el APÉNDICE B.

2.10. Análisis estadístico de los resultados

El análisis estadístico fue realizado usando el programa estadístico Minitab 1.8. Se realizó un Diseño Factorial de Múltiples Niveles (DFMN) con Análisis de Varianza (ANOVA) de hasta dos interacciones para ensayar el efecto del tipo de diseño (sistemas experimentales) y el tipo de contaminante (ibuprofeno y ciprofloxacina) y su interacción en la capacidad de remoción. Se evaluó con un nivel de significancia de 0,05. Las correlaciones entre la capacidad de remoción, tipo de contaminante y tipo de diseño experimental fueron calculadas con un análisis múltiple de regresión.

CAPÍTULO 3

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1. Respuestas de cuantificación y remoción de los contaminantes

Las concentraciones medidas al inicio (tiempo cero) y al final (después de 5 días) para cada contaminante se muestran en las Tablas 3.1 y 3.2. Como se puede apreciar las concentraciones iniciales para cada experimento estuvieron alrededor de 3 mg/L . Después de 5 días se aprecia que hay una disminución de la concentración, lo que es coherente debido a que se conoce por estudios previos que estos sistemas son capaces de remover contaminantes emergentes. Las mediciones de absorbancia para determinar las concentraciones se muestran en el APÉNDICE A.

Tabla 3.1 Concentraciones de ibuprofeno para cada sistema experimental

SISTEMA EXPERIMENTAL	EXPERIMENTO	CONCENTRACIÓN (mg/L)	
		INICIAL	FINAL
VETIVER + LECHO	1	3,55	0,34
	2	3,25	0,20
	3	3,27	0,32
SOLO VETIVER	1	3,50	1,27
	2	3,41	1,36
	3	3,36	1,13
JACINTO + LECHO	1	3,58	0,32
	2	3,47	0,26
	3	3,41	0,20
SOLO JACINTO	1	3,61	1,30
	2	3,02	1,05
	3	3,25	1,22
SOLO LECHO	1	3,13	2,01
	2	3,08	2,06
	3	3,05	2,17

Tabla 3.2 Medidas de absorbancia y concentraciones de ciprofloxacina para cada sistema experimental.

SISTEMA EXPERIMENTAL	EXPERIMENTO	CONCENTRACIÓN (mg/L)	
		INICIAL	FINAL
VETIVER + LECHO	1	3,58	0,28
	2	3,52	0,39
	3	3,47	0,30
SOLO VETIVER	1	3,85	0,91
	2	3,83	0,97
	3	3,79	0,85
JACINTO + LECHO	1	3,56	0,35
	2	3,46	0,30
	3	3,48	0,26
SOLO JACINTO	1	3,69	0,76
	2	3,87	0,72
	3	3,54	0,71
SOLO LECHO	1	3,56	2,98
	2	3,87	2,93
	3	3,85	2,93

En las Tablas 3.3 y 3.4 se muestran las remociones de los contaminantes para cada experimento. Se puede apreciar que existen variaciones en la remoción de los experimentos para cada sistema experimental; esto se debe a que la remoción es distinta entre cada experimento por los diferentes tamaños de raíces y de los granos del lecho, que son los principales promotores de la remoción de los contaminantes.

Tabla 3.3. Respuestas de remoción de ibuprofeno para cada sistema experimental

SISTEMA EXPERIMENTAL	EXPERIMENTO	REMOCIÓN (%)	REMOCIÓN PROMEDIO %
VETIVER + LECHO	1	90,33	91,48
	2	93,75	
	3	90,36	
SOLO VETIVER	1	63,61	63,37
	2	60,23	
	3	66,28	

JACINTO + LECHO	1	91,19	92,60
	2	92,53	
	3	94,06	
SOLO JACINTO	1	63,96	63,92
	2	65,30	
	3	62,50	
SOLO LECHO	1	35,97	32,53
	2	32,97	
	3	28,65	

Tabla 3.4 Respuestas de remoción de ciprofloxacina en cada sistema experimental.

SISTEMA EXPERIMENTAL	EXPERIMENTO	REMOCIÓN (%)	REMOCIÓN PROMEDIO %
VETIVER + LECHO	1	92,08	90,76
	2	88,97	
	3	91,22	
SOLO VETIVER	1	76,39	76,22
	2	74,62	
	3	77,65	
JACINTO + LECHO	1	90,27	91,30
	2	91,19	
	3	92,44	
SOLO JACINTO	1	79,28	80,26
	2	81,47	
	3	80,02	
SOLO LECHO	1	16,36	21,57
	2	24,35	
	3	24,00	

3.2. Análisis de capacidad de remoción de los contaminantes entre las macrófitas.

Existieron variaciones en la remoción de los contaminantes para cada sistema experimental, esto debido a la participación y ausencia de las macrófitas y lechos. Según (D. Zhang et al., 2014) existen mecanismos de

remoción de contaminantes emergentes que se asocian a las plantas y lechos, fitorremediación y sorción respectivamente. Por lo que al variar la presencia de cada componente del HAFS resulta en una diferencia en la capacidad de remoción. En la Figura 3.1 se muestran las remociones promedio de ibuprofeno para cada sistema experimental. La nomenclatura que se utilizó para los sistemas experimentales en los gráficos es la que se encuentra en la Tabla 2.2.

Para el ibuprofeno se presentaron valores similares (63,37%; 63,92%; 91,48% y 92,6%) comparando los sistemas con presencia de las macrófitas (Figura 3.1), aunque se presentan valores ligeramente superiores para los casos con *Eichhornia crassipes* (J+L y J). En un estudio que realizó (de Oliveira et al., 2019) de la remoción de ibuprofeno con el mismo diseño de humedal artificial del presente proyecto (HAFS) y a una escala similar utilizando *Eichhornia crassipes*, pero con un lecho distinto, encontró que con un TRH de 7 días se reducía la concentración de este contaminante hasta un 89%. Para el presente estudio se escogió un TRH de 5 días, por lo que ese puede ser un factor que influyó en el resultado obtenido para este sistema (63,92%). En un estudio realizado por (Víctor Matamoros, García, & Bayona, 2008) se evaluó la remoción de contaminantes emergentes en HAFS utilizando minerales naturales como lecho y se encontró remociones de ibuprofeno de hasta 95%; en el presente estudio en condiciones similares se ha llegado hasta 90,3 % en el diseño con la macrófita *Chrysopogon zizanioides*.

La ciprofloxacina presentó una mayor remoción en los sistemas con la presencia de *Eichhornia crassipes* (J+L y J), con valores de 91,3% y 80,26%. Por otro lado, los valores de remoción de ciprofloxacina que se obtuvieron con *Chrysopogon zizanioides* son ligeramente inferiores (90,76 % y 76,22%). Según (Panja et al., 2019) que realizó un estudio de la absorción de ciprofloxacina en *Chrysopogon zizanioides*, a un rango de concentración de 1-10 mg/L encontró que para un TRH de 5 días una remoción de hasta 75%. Para el presente estudio con una concentración de contaminante dentro de

ese rango (3 mg/L) se encontró una remoción similar causada por la macrófita (76,22%).

En la Figura 3.1 también se pueden observar pequeñas remociones atribuidas al diseño solo con lecho para ambos contaminantes, con valores de remoción promedio de 21,57% y 32,53 % en el que contiene ibuprofeno y ciprofloxacina respectivamente. En un estudio realizado por (L. Zhang, Lyu, Andr, Brix, & Carvalho, 2018) en el que se evaluó la capacidad de absorción de 4 contaminantes, entre aquellos antibióticos e ibuprofeno, en materiales granulares, incluidos minerales como el lecho utilizado en el presente proyecto, se requirió de hasta 66 días para llegar a remociones del 80%; por su parte el ibuprofeno llegó a un máximo de 30% de remoción, valor que se puede comparar con los obtenidos en este estudio. Otro factor para tomar en cuenta es la cantidad de lecho utilizado, en todos los humedales se utilizó una cantidad de 5 kg, si se aumenta esta cantidad puede aumentar la remoción por parte de este componente.

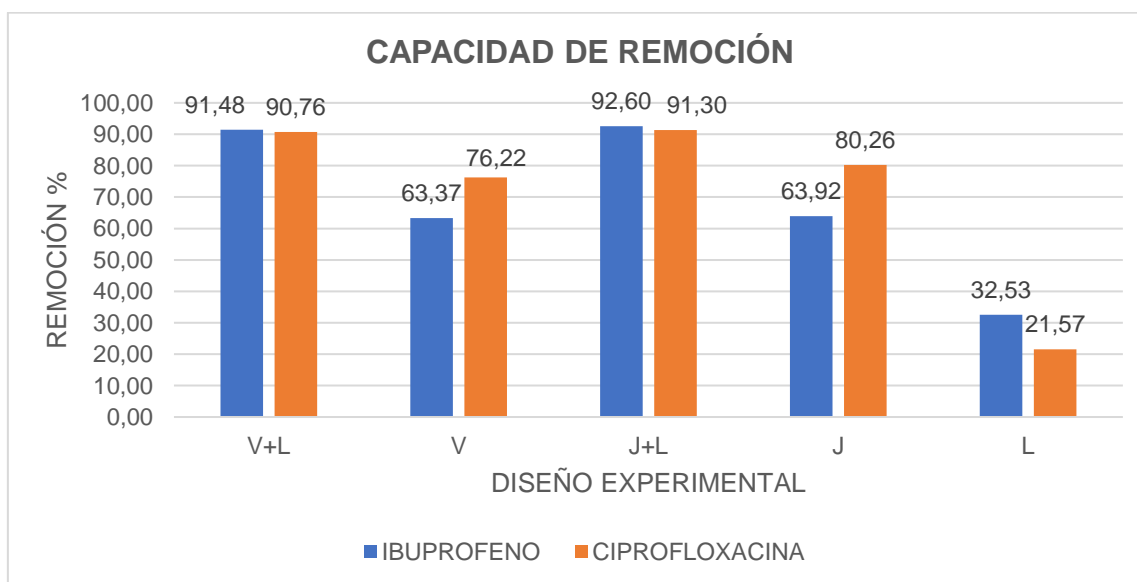


Figura 3.1 Remoción de ibuprofeno y ciprofloxacina para cada diseño experimental.

3.3. Parámetros físicos y químicos estudiados

A continuación, se muestran los parámetros físicos y químicos medidos en todos los sistemas de HAFS. La nomenclatura que se utilizó para los sistemas experimentales en los gráficos es la que se encuentra en la Tabla 2.2.

3.3.1. pH

En las Figuras 3.3 y 3.4 se muestran las mediciones promedio de pH al comienzo y final de cada sistema experimental con ibuprofeno y ciprofloxacina respectivamente. Los valores de pH disminuyeron en un rango de 0,06 a 0,93 para los HAFS con presencia de ibuprofeno e incrementaron en un rango de 0,42 a 0,87 para los que contienen ciprofloxacina. Según (D. Zhang et al., 2014) la polaridad de este tipo de contaminantes es directamente proporcional al pH, de manera que un aumento o disminución de este parámetro puede causar variaciones en la hidrofobicidad de estos compuesto; también menciona este autor que los compuestos más hidrofílicos tienen gran potencial a ser absorbidos por raíces de las plantas y por el contrario los más hidrofóbicos suelen ser adsorbidos por las superficies de los materiales granulares con mayor eficiencia. Debido a que las variaciones de pH no han sido significativas y se encontraron dentro del rango adecuado, se puede decir que este parámetro no influyó en los mecanismos de remoción de los contaminantes estudiados.

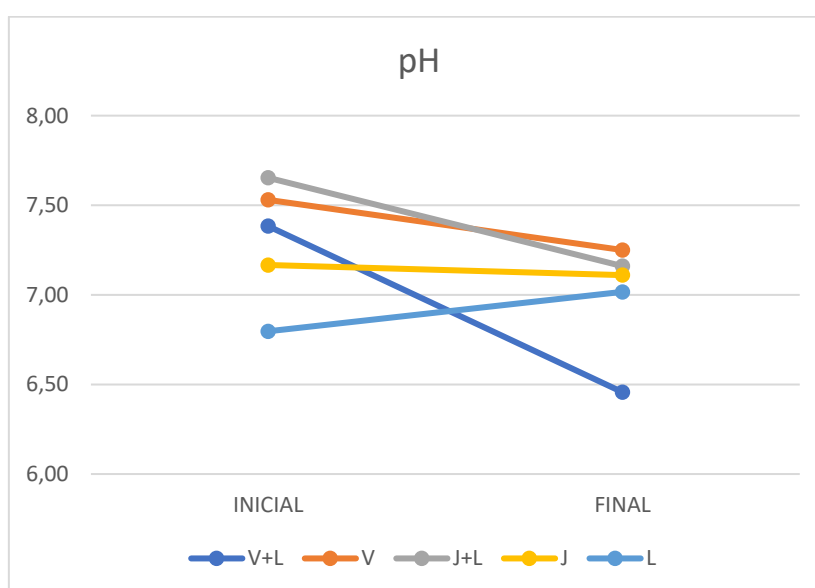


Figura 3.2 Mediciones de pH para los sistemas experimentales con ibuprofeno

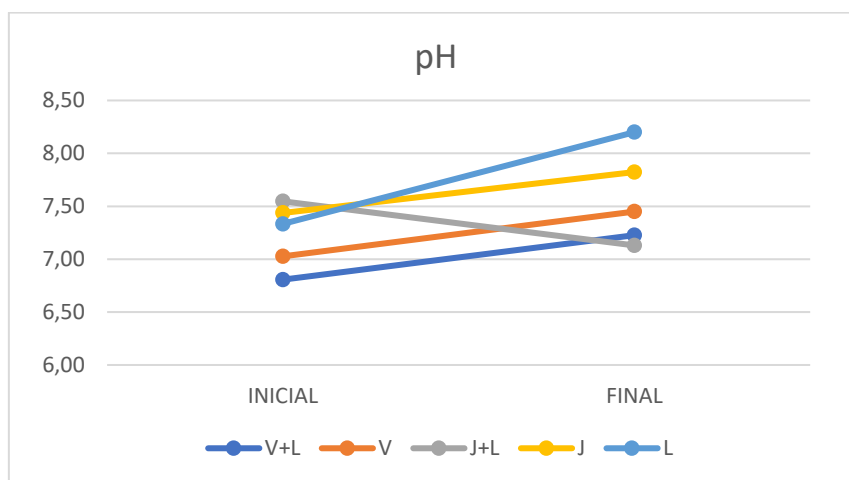


Figura 3.3. Mediciones de pH para los sistemas experimentales con ciprofloxacina

3.3.2. Conductividad eléctrica

La conductividad eléctrica presentó incrementos poco significativos para los dos casos de sistemas de contaminantes (Figura 3.3 y 3.4). Se presentó un rango de 123-196,5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ para los sistemas con ibuprofeno y de 124-215 $\mu\text{S}/\text{cm}$ para los sistemas con ciprofloxacina. En los sistemas con presencia de lecho hubo un incremento ligeramente mayor, debido a que estas piedras descargaron iones en el agua que generaron más conductividad. Según (V Matamoros, Pedescoll, García, Bayona, & Bécares, 2011) la conductividad eléctrica no genera mayor influencia en la capacidad de remoción de estos contaminantes, por lo que no se puede explicar la eficiencia de ciertos sistemas con este parámetro.

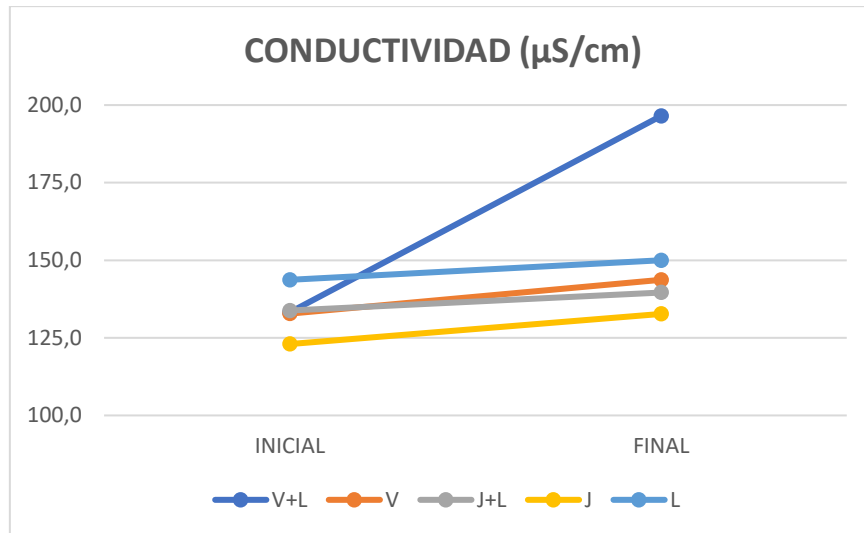


Figura 3.4 Mediciones de conductividad eléctrica para los sistemas experimentales con ibuprofeno

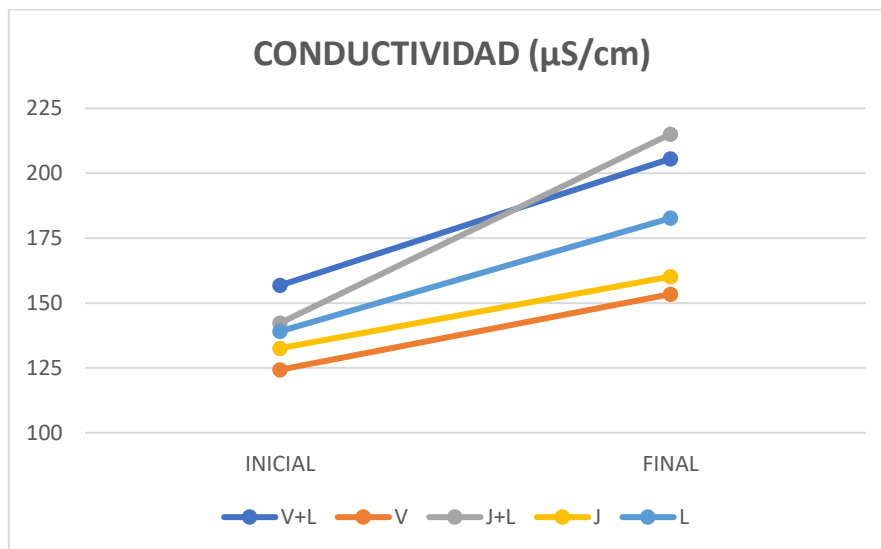


Figura 3.5 Mediciones de conductividad eléctrica para los sistemas experimentales con ciprofloxacina.

3.3.3. Oxígeno disuelto

El oxígeno disuelto (OD) aumentó para todos los escenarios (ver Figura 3.5 y 3.6), de 6,99 a 9,01 mg/L para los sistemas con ibuprofeno y de 6,09 a 8,02 mg/L para los sistemas con ciprofloxacina . Según (V Matamoros et al., 2011)

la presencia de oxígeno crea las condiciones para que se lleven a cabo ciertos mecanismos de degradación, como transformaciones metabólicas por parte de microorganismos, siendo la remoción de ibuprofeno beneficiada por estas condiciones. Sin embargo, aunque hayan existido mecanismos de transformación o degradación de los contaminantes, no se les atribuir con certeza debido a que no fueron parte de este estudio.

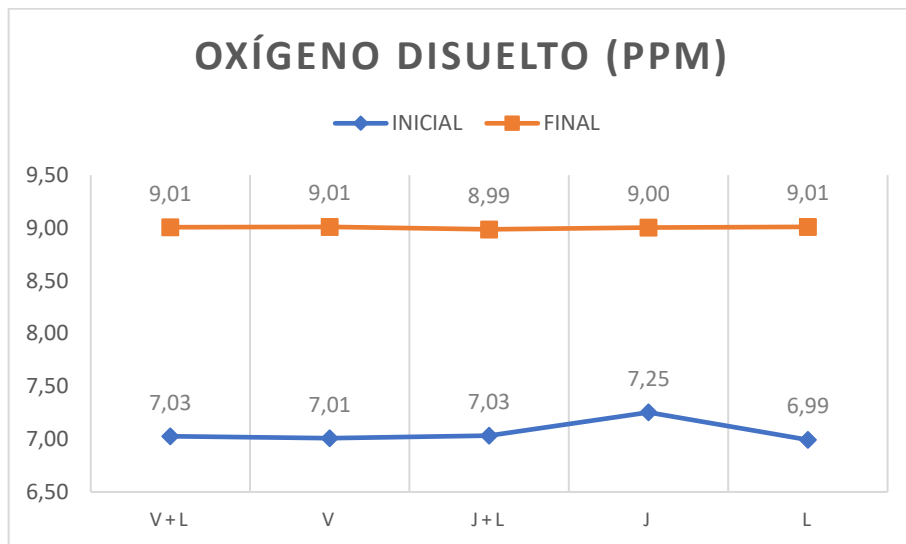


Figura 3.6 Mediciones de oxígeno disuelto para los sistemas experimentales con ibuprofeno.

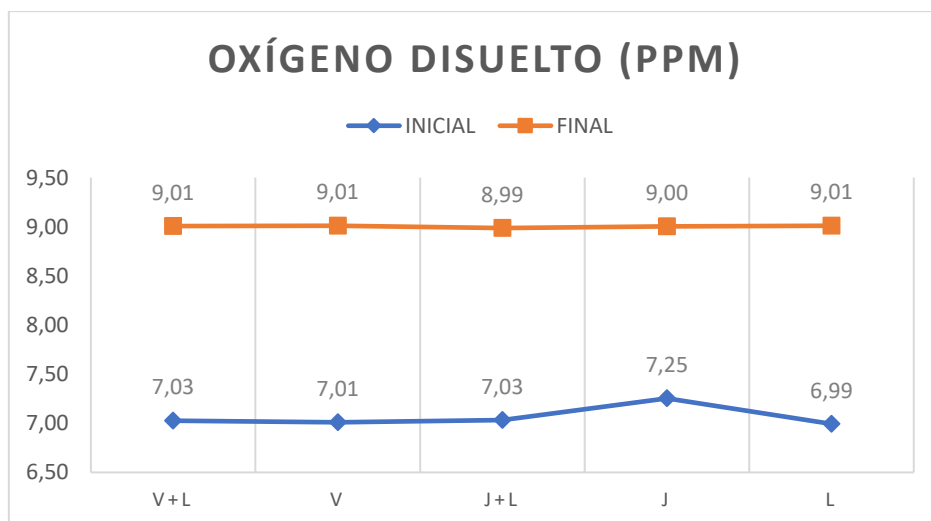


Figura 3.7 Mediciones de oxígeno disuelto para los sistemas experimentales con ciprofloxacina.

3.3.4. Temperatura

Todos los sistemas de HAFS mantuvieron una temperatura aproximada de 24°C durante las experimentaciones. Según (D. Zhang et al., 2014) la temperatura es uno de los parámetros que más afectan la capacidad de remoción de contaminantes en humedales artificiales, siendo los ambientes cálidos (temperaturas altas) los que impactan positivamente en la eficiencia de remoción. No obstante, como se trabajó con una temperatura controlada, este parámetro no pudo influir en la eficiencia de remoción.

3.4. Análisis estadístico de los resultados

A continuación, se presentan los resultados principales y el análisis del Diseño Factorial de Múltiples Niveles (DFMN) que se realizó para este proyecto. En la Tabla 3.5 se muestran los factores y niveles del diseño desarrollado. Se tiene para el tipo de diseño experimental (TDE) cinco niveles, que son los sistemas mencionados en la Tabla 2.2, y para el tipo de contaminante (TC) dos niveles, que son el ibuprofeno y ciprofloxacina.

Ver más detalles del desarrollo en APÉNDICE C.

Tabla 3.5 Factores y niveles del sistema desarrollado.

FACTOR	NIVELES				
TIPO DE DISEÑO EXPERIMENTAL (TDE)	V+L (1)	V (2)	J+L (3)	J (4)	L (5)
TIPO DE CONTAMINANTE (TC)	IBUPROFENO (1)		CIPROFLOXACINA (2)		

Para comenzar se realizó la prueba de Levene con el objetivo asegurar la igualdad de varianzas u homogeneidad de los datos. En la Tabla 3.6 se muestran los resultados obtenidos de esta prueba. Se aseguro este supuesto debido a que se obtuvo un valor $p > 0,05$ que no rechaza la hipótesis nula de que existe igualdad de varianzas.

Tabla 3.6 Resultados de la prueba de Levene.

Hipótesis nula	$H_0: \sigma_1 / \sigma_2 = 1$			
Hipótesis alterna	$H_1: \sigma_1 / \sigma_2 \neq 1$			
Nivel de significancia	$\alpha = 0,05$			
Método	Estadística de prueba	GL1	GL2	Valor p
Levene	0,02	1	28	0,878

Fuente: Generado por Minitab 1.8.

Se realizó la prueba de normalidad de Kolmogorov-Smirnov (Ver Figura 3.8), en la que se obtuvo un valor $p > 0,05$ que no rechaza el supuesto de normalidad. Esto significa que los resultados obtenidos siguen una distribución normal.

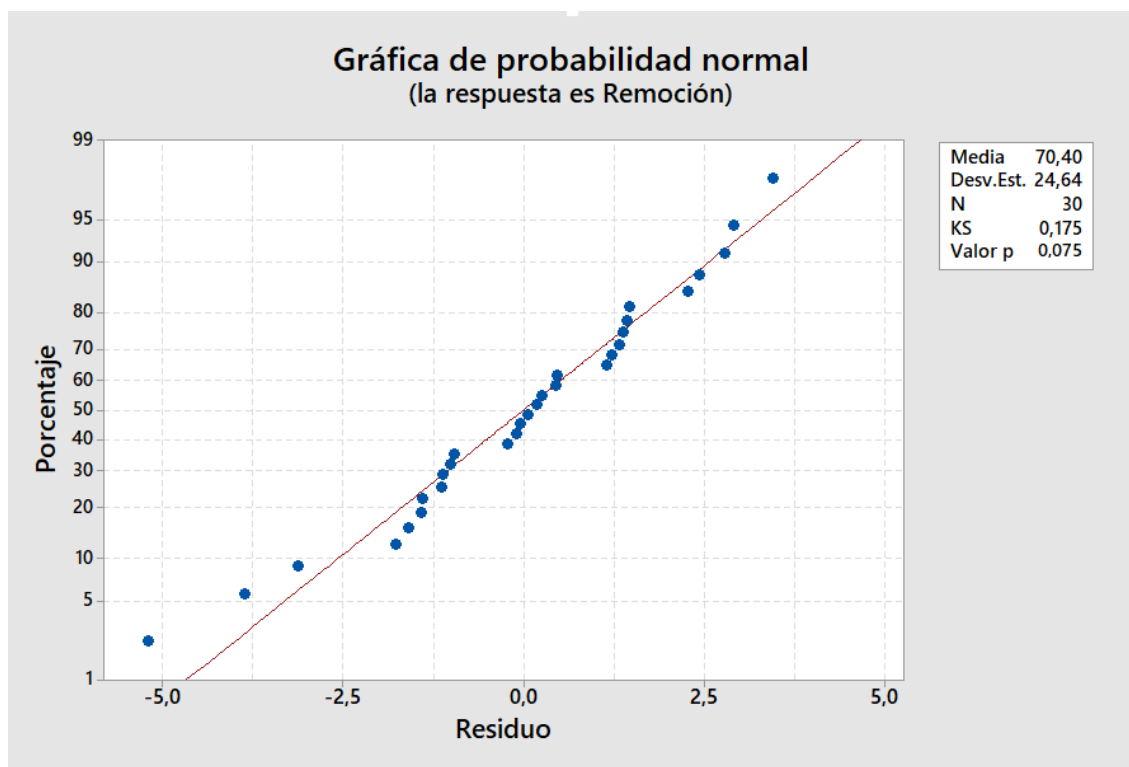


Figura 3.8 Gráfica prueba de normalidad Kolmogorov-Smirnov.

Fuente: Generado por Minitab 1.8.

En la Tabla 3.7 se muestran los resultados del análisis de varianzas (ANOVA) de dos interacciones entre el tipo de contaminante (TC) y tipo de diseño experimental (TDE). El valor p obtenido para cada uno de los factores y la interacción de ellos resultó ser menor a 0,05, lo que indica que si son significativos. En otras palabras, esto significa que los factores descritos influyen en la capacidad de remoción de los HAFS.

Tabla 3.7 Resultados ANOVA.

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	9	17488,1	1943,12	333,16	0
Lineal	5	16735,6	3347,12	573,89	0
TC	1	78,8	78,79	13,51	0,002
TDE	4	16656,8	4164,2	713,99	0
Interacciones de 2 términos	4	752,5	188,13	32,26	0
TC*TDE	4	752,5	188,13	32,26	0
Error	20	116,6	5,83		
Total	29	17604,7			

Fuente: Generado por Minitab 1.8.

En la Figura 3.9 se muestra la gráfica de interacción entre los factores estudiados para la respuesta de remoción (CR). Se puede apreciar en el nivel más alto al TDE 3 (Jacinto + Lecho) en el TC 1 (Ibuprofeno), esto indica que la mayor remoción dio para el ibuprofeno con esta macrófita en conjunto con el lecho. Analizando las líneas casi paralelas del medio se puede apreciar que TDE 4 (Solo Jacinto) y TC 2 (Ciprofloxacina) se encuentran a un nivel superior, esto indica que esta Macrófita sola absorbe más eficientemente la ciprofloxacina. Esto indica que *Eichhornia crassipes* remueve de manera más eficiente los contaminantes estudiados.

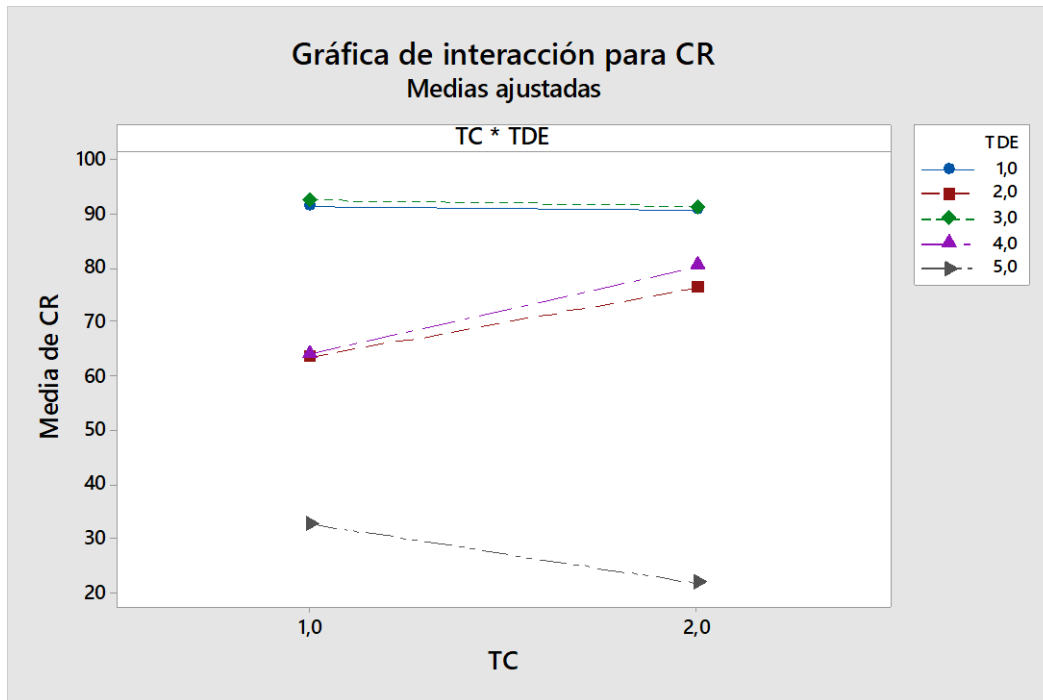


Figura 3.9 Gráfica de interacción entre factores TDE-TC para CR (capacidad de remoción)

Fuente: Generado por Minitab 1.8.

Se obtuvo la ecuación de regresión (3.1) para la capacidad de remoción % de los HAFS en función del tipo de contaminante (ibuprofeno o ciprofloxacina) y el tipo diseño experimental (con presencia o ausencia de macrófitas y lecho). Esta ecuación funciona dándole valores de 0 y 1 dependiendo de que se quiera excluir o incluir el factor para determinar la capacidad de remoción. Resultó de la ecuación de regresión un $R^2=0,9904$, esto indica que el 99,04% de la respuesta de capacidad de remoción depende del tipo de contaminante y el tipo de diseño experimental empleado. Con esto se puede decir que el tipo de macrófita utilizada, la presencia de lecho, y el contaminante que se evaluó estuvieron altamente correlacionados con la capacidad de remoción.

$$\begin{aligned}
 CR = & 70,400 - 1,621 TC_1 + 1,621 TC_2 + 20,720 TDE_1 - 0,605 TDE_2 + 21,549 TDE_3 \\
 & + 1,688 TDE_4 - 43,351 TDE_5 + 1,982 TC*TDE_1 1 - 4,803 TC*TDE_1 2 \\
 & + 2,267 TC*TDE_1 3 - 6,547 TC*TDE_1 4 + 7,101 TC*TDE_1 5 - 1,982 TC*TDE_2 1 \\
 & + 4,803 TC*TDE_2 2 - 2,267 TC*TDE_2 3 + 6,547 TC*TDE_2 4 - 7,101 TC*TDE_2 5
 \end{aligned}
 \tag{3.1}$$

CAPÍTULO 4

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1. Conclusiones

El diseño implementado de humedal artificial horizontal de flujo superficial (HAFS) resultó eficiente para el estudio de la remoción de ibuprofeno y ciprofloxacina por parte de las macrófitas *Chrysopogon zizanioides* y *Eichhornia crassipes*. Los parámetros principales de diseño que se tomaron con el fin de optimizar el proceso fueron la separación de las plantas y la altura de la columna de agua, siendo la cantidad de especies vegetales 6 para cada sistema con una separación de 20 cm y la columna de agua aproximadamente 20 cm para todos los sistemas de HAFS.

Al ensayar la remoción de los contaminantes en los HAFS se encontró que la macrófita *Eichhornia crassipes* remueve con mayor eficiencia ambos contaminantes, resultando en valores promedio de 63,92% y 80,26% de remoción para el ibuprofeno y ciprofloxacina respectivamente. Aunque para el caso de la macrófita *Chrysopogon zizanioides* no resultaron valores tan inferiores, siendo los valores de remoción de 63,37% y 76,22% para el ibuprofeno y ciprofloxacina respectivamente.

Al evaluar la remoción de lecho utilizado (granito de río) se encontró valores promedios de remoción de 32,53% y 21,57 para el ibuprofeno y ciprofloxacina respectivamente. Estos valores se le atribuyen al TRH y la cantidad de lecho utilizado (5 kg), de manera que con una magnitud mayor de estos parámetros se es posible obtener mejores eficiencias de remoción por parte de este componente del HAFS. Se observó una contribución significativa del lecho en los sistemas que incluían la macrófita y el lecho; siendo estos valores de remoción en el rango de 90% para los sistemas de ambas macrófitas (*Eichhornia crassipes* y *Chrysopogon zizanioides*).

Los parámetros físicos y químicos medidos en los experimentos en su mayoría se encontraron dentro de los rangos adecuados de manera que no se les atribuye una influencia significativa en la eficiencia de los mecanismos de remoción de los contaminantes estudiados.

El análisis estadístico que se realizó demuestra que hay una distribución uniforme de los datos obtenidos, adecuados para el Diseño Factorial de Múltiples Niveles (DFMN) que se utilizó. También se pudo apreciar que la macrófita *Eichhornia crassipes* presenta una mayor eficiencia de remoción para los dos contaminantes estudiados. Finalmente se concluyó que el tipo de contaminante, la presencia y ausencia de plantas y lecho, están correlacionados altamente con la capacidad de remoción de los sistemas de HAFS, debido a que los factores presentaron valores de $p < 0,05$ y el $R^2 = 0,9904$ de la ecuación de regresión lineal.

4.2. Recomendaciones

Para futuros proyectos se recomienda incluir en el diseño del humedal artificial tubos toma muestras, de tal manera que se pueda muestrear en diferentes puntos y profundidades.

Es recomendable estudiar los mecanismos de remoción de los contaminantes analizando las concentraciones de estos en los tejidos de las plantas y en el lecho (L. Zhang et al., 2017).

Evaluar el diseño del presente estudio con otros tipos de lecho y con una cantidad superior (más de 5 kg), para observar la influencia en la remoción de los contaminantes.

Se recomienda medir el potencial redox en la superficie del lecho, debido a que los estudios indican que las condiciones oxidantes están correlacionadas positivamente con los mecanismos de remoción del tipo de contaminantes estudiados (D. Zhang et al., 2014).

BIBLIOGRAFÍA

- Abu Hasan, H., Sheikh Abdullah, S. R., Al-Attabi, A. W. N., Nash, D. A. H., Anuar, N., Abd. Rahman, N., & Sulistiyaning Titah, H. (2016). Removal of ibuprofen, ketoprofen, COD and nitrogen compounds from pharmaceutical wastewater using aerobic suspension-sequencing batch reactor (ASSBR). *Separation and Purification Technology*, 157, 215–221.
<https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2015.11.017>
- 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.
<https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2012.07.023>
- Almeida, A., & Carvalho, F. (2016). Nitrate removal in vertical flow constructed wetland planted with *Vetiveria zizanioides*: Effect of hydraulic load.
- Anastasi, A., Spina, F., Romagnolo, A., Tigini, V., Prigione, V., & Varese, G. C. (2012). Integrated fungal biomass and activated sludge treatment for textile wastewaters bioremediation. *Bioresource Technology*, 123, 106–111.
<https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2012.07.026>
- aus der Beek, T., Weber, F. A., Bergmann, A., Hickmann, S., Ebert, I., Hein, A., & Küster, A. (2016). Pharmaceuticals in the environment-Global occurrences and perspectives. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 35(4), 823–835.
<https://doi.org/10.1002/etc.3339>
- Badejo, A., Omole, D., & Ndambuki, J. (2018). Municipal wastewater management using *Vetiveria zizanioides* planted in vertical flow constructed wetland.
- Bayas, L. (2018). Diseño de humedales artificiales para el tratamiento de aguas residuales en poblaciones rurales de la Sierra Norte del Ecuador.
- Bondia, J. (2008). *Eliminación de contaminantes emergentes mediante Humedales Artificiales como sistema*.
- Cervantes, S., & Londoño, Y. (2017). Evaluación de humedales artificiales de flujo subsuperficial en la remoción de diferentes concentraciones de ibuprofeno empleando *Cyperus papyrus*.
- Collado, N., Buttiglieri, G., Ferrando-Climent, L., Rodríguez-Mozaz, S., Barceló,

- D., Comas, J., & Rodriguez-Roda, I. (2012). Removal of ibuprofen and its transformation products: Experimental and simulation studies. *Science of The Total Environment*, *433*, 296–301.
<https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2012.06.060>
- Daughton, C. G. (2016). Pharmaceuticals and the Environment (PiE): Evolution and impact of the published literature revealed by bibliometric analysis. *Science of The Total Environment*, *562*, 391–426.
<https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2016.03.109>
- de Oliveira, M., Atalla, A. A., Frihling, B. E. F., Cavalheri, P. S., Migliolo, L., & Filho, F. J. C. M. (2019). Ibuprofen and caffeine removal in vertical flow and free-floating macrophyte constructed wetlands with *Heliconia rostrata* and *Eichornia crassipes*. *Chemical Engineering Journal*, *373*, 458–467.
<https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2019.05.064>
- Deblonde, T., & Cossu-Leguille, C. (2011). Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, *214*(6), 442–448. <https://doi.org/10.1016/J.IJHEH.2011.08.002>
- Desjardins, P., Black, P., Papageorge, M., Norwood, T., Shen, D. D., Norris, L., & Ardia, A. (2002). Ibuprofen arginate provides effective relief from postoperative dental pain with a more rapid onset of action than ibuprofen. *European Journal of Clinical Pharmacology*, *58*(6), 387–394.
<https://doi.org/10.1007/s00228-002-0491-0>
- Dosis, I., Ricci, M., Majoros, L., Lava, R., Emteborg, H., Held, A., & Emons, H. (2017). Addressing Analytical Challenges of the Environmental Monitoring for the Water Framework Directive: ERM-CE100, a New Biota Certified Reference Material. *Analytical Chemistry*, *89*(4), 2514–2521.
<https://doi.org/10.1021/acs.analchem.6b04682>
- Feng, S., Xu, S., & Xupo, Z. (2018). Myriophyllum aquaticum-Based Surface Flow Constructed Wetlands for Enhanced Eutrophic Nutrient Removal—A Case Study from Laboratory-Scale up to Pilot-Scale Constructed Wetland. *Water MDPI*.
- Fent, K., Weston, A. A., & Caminada, D. (2006). Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquatic Toxicology*, *76*(2), 122–159.
<https://doi.org/10.1016/J.AQUATOX.2005.09.009>
- Fröhlich, A. C., Foletto, E. L., & Dotto, G. L. (2019). Preparation and

- characterization of NiFe₂O₄/activated carbon composite as potential magnetic adsorbent for removal of ibuprofen and ketoprofen pharmaceuticals from aqueous solutions. *Journal of Cleaner Production*, 229, 828–837. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2019.05.037>
- García, A., Matamoros, V., Fontàs, C., & Salvadó, V. (2014). The ability of biologically based wastewater treatment systems to remove emerging organic contaminants. *Springer-Verlag Berlin Heidelberg*.
- Garric, J., & B., F. (2005). Pharmaceuticals in aquatic ecosystems. Levels of exposure and biological effects : a review. *Revue des sciences de l'eau*,
- Grandclément, C., Seyssiecq, I., Piram, A., Wong-Wah-Chung, P., Vanot, G., Tiliacos, N., ... Doumenq, P. (2017). From the conventional biological wastewater treatment to hybrid processes, the evaluation of organic micropollutant removal: A review. *Water Research*, 111, 297–317. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2017.01.005>
- Guo, C., Cui, Y., Shi, Y., Luo, Y., Liu, F., Wan, D., & Ma, Z. (2019). Improved test to determine design parameters for optimization of free surface flow constructed wetlands. *Bioresource Technology*, 280, 199–212. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2019.02.020>
- Guanuchi, A. (2012). Diseño de sistema de humedales artificiales para el saneamiento del agua de la comunidad de Cochapata del Canton Nabon de Azuay-Ecuador.
- Gwenzi, W., Colleta, M., & Chaukura, N. (2017). Removal of Trace Metals from Acid Mine Drainage Using a Sequential Combination of Coal Ash-Based Adsorbents and Phytoremediation by Bunchgrass (Vetiver [Vetiveria zizanioides L]).
- Hijosa-Valsero, M., Matamoros, V., Martín-Villacorta, J., Bécares, E., & Bayona, J. M. (2010). Assessment of full-scale natural systems for the removal of PPCPs from wastewater in small communities. *Water Research*, 44(5), 1429–1439. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2009.10.032>
- Jimenez, C., & Padilla, C. (2009). REMOCION DE CONTAMINANTES INORGANICOS DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES CON *Eichhornia crassipes* o JACINTO DE AGUA.
- Kadlec, R. H. (2003). Effects of pollutant speciation in treatment wetlands design. *Ecological Engineering*, 20(1), 1–16. <https://doi.org/10.1016/S0925->

8574(02)00118-0

- Kandasamy, J., & Vigneswaran, S. (2008). Constructed Wetlands. In *Wetlands*. Retrieved from <https://ebookcentral.proquest.com/lib/espol/detail.action?docID=3020308&query=constructed+wetlands#>
- Klamerth, N., Rizzo, L., Malato, S., Maldonado, M. I., Agüera, A., & Fernández-Alba, A. R. (2010). Degradation of fifteen emerging contaminants at $\mu\text{g L}^{-1}$ initial concentrations by mild solar photo-Fenton in MWTP effluents. *Water Research*, *44*(2), 545–554. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2009.09.059>
- Liu, Z., Kanjo, Y., & Mizutani, S. (2009). Removal mechanisms for endocrine disrupting compounds (EDCs) in wastewater treatment — physical means, biodegradation, and chemical advanced oxidation: A review. *Science of The Total Environment*, *407*(2), 731–748. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2008.08.039>
- Luo, Y., Guo, W., Ngo, H. H., Nghiem, L. D., Hai, F. I., Zhang, J., ... Wang, X. C. (2014). A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Science of The Total Environment*, *473–474*, 619–641. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2013.12.065>
- Matamoros, V., Pedescoll, A., García, J., Bayona, J. M., & Bécares, E. (2011). *Influence of design , physico-chemical and environmental parameters on pharmaceuticals and fragrances removal by constructed wetlands*. <https://doi.org/10.2166/wst.2011.500>
- Matamoros, Víctor, García, J., & Bayona, J. M. (2008). Organic micropollutant removal in a full-scale surface flow constructed wetland fed with secondary effluent. *Water Research*, *42*(3), 653–660. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2007.08.016>
- Miller, T. H., Bury, N. R., Owen, S. F., MacRae, J. I., & Barron, L. P. (2018). A review of the pharmaceutical exposome in aquatic fauna. *Environmental Pollution*. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.04.012>
- Pan, L., Li, J., Li, C., Tang, X., Yu, G., & Wang, Y. (2018). Study of ciprofloxacin biodegradation by a *Thermus* sp. isolated from pharmaceutical sludge. *Journal of Hazardous Materials*, *343*, 59–67. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2017.09.009>

- Panja, S., Sarkar, D., Li, K., & Datta, R. (2019). Uptake and transformation of ciprofloxacin by vetiver grass (*Chrysopogon zizanioides*). *International Biodeterioration & Biodegradation*, *142*, 200–210.
<https://doi.org/10.1016/J.IBIOD.2019.05.023>
- Paredes, P., Moreira, A., & Macias, M. (2018). Estudio del comportamiento de la DBO en un humedal artificial de flujo vertical.
- R. Hughes, S., Kay, P., & E. Brown, L. (2012). Global Synthesis and Critical Evaluation of Pharmaceutical Data Sets Collected from River Systems. *Environmental Science & Technology*, *47*(2), 661–677.
<https://doi.org/10.1021/es3030148>
- Rangel-Peraza, J. G., Mendivil-García, K., Cedillo-Herrera, C. I. G., Rochín-Medina, J. J., Rodríguez-Mata, A. E., & Bustos-Terrones, Y. A. (2019). Optimization of organic matter degradation kinetics and nutrient removal on artificial wetlands using *Eichhornia crassipes* and *Typha domingensis*. *Environmental Technology (United Kingdom)*, *40*(5), 633–641.
<https://doi.org/10.1080/09593330.2017.1400111>
- Roig, D. J. (2014). Eliminación de contaminantes emergentes mediante Humedales Artificiales como sistema alternativo o complementario a un tratamiento de aguas convencional.
- Rizzo, L., Manaia, C., Merlin, C., Schwartz, T., Dagot, C., Ploy, M. C., ... Fatta-Kassinos, D. (2013). Urban wastewater treatment plants as hotspots for antibiotic resistant bacteria and genes spread into the environment: A review. *Science of The Total Environment*, *447*, 345–360.
<https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2013.01.032>
- Sudhakaran, S., Maeng, S. K., & Amy, G. (2013). Hybridization of natural systems with advanced treatment processes for organic micropollutant removals: New concepts in multi-barrier treatment. *Chemosphere*.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.04.021>
- Taheran, M., Naghdi, M., Brar, S. K., Verma, M., & Surampalli, R. Y. (2018). Emerging contaminants: Here today, there tomorrow! *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*.
<https://doi.org/10.1016/j.enmm.2018.05.010>
- Tanaka, N., Ng, W. J., Jinadasa, K. B. S. N., Ng, W. J., & Gunaratne, G. (2011). Design of Tropical Constructed Wetlands. In *Wetlands for Tropical*

- Applications* (pp. 69–93). https://doi.org/10.1142/9781848162983_0005
- Verlicchi, P., Al Aukidy, M., & Zambello, E. (2012). Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: Removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment—A review. *Science of The Total Environment*, *429*, 123–155.
<https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2012.04.028>
- Voloshenko-Rossin, A., Gasser, G., Cohen, K., Gun, J., Cumbal-Flores, L., Parra-Morales, W., ... Lev, O. (2015). Emerging pollutants in the Esmeraldas watershed in Ecuador: Discharge and attenuation of emerging organic pollutants along the San Pedro-Guayllabamba-Esmeraldas rivers. *Environmental Sciences: Processes and Impacts*, *17*(1), 41–53.
<https://doi.org/10.1039/c4em00394b>
- Wilkinson, J., Hooda, P. S., Barker, J., Barton, S., & Swinden, J. (2017). Occurrence, fate and transformation of emerging contaminants in water: An overarching review of the field. *Environmental Pollution*.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.08.032>
- Yi, K., Wang, D., QiYang, Li, X., Chen, H., Sun, J., ... Zeng, G. (2017). Effect of ciprofloxacin on biological nitrogen and phosphorus removal from wastewater. *Science of The Total Environment*, *605–606*, 368–375.
<https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2017.06.215>
- Zhang, D., Gersberg, R. M., Ng, W. J., & Tan, S. K. (2014). Removal of pharmaceuticals and personal care products in aquatic plant-based systems: A review. *Environmental Pollution*.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.09.009>
- Zhang, L., Lv, T., Zhang, Y., Stein, O. R., Arias, C. A., Brix, H., & Carvalho, P. N. (2017). Effects of constructed wetland design on ibuprofen removal – A mesocosm scale study. *Science of The Total Environment*, *609*, 38–45.
<https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2017.07.130>
- Zhang, L., Lyu, T., Andr, C., Brix, H., & Carvalho, P. N. (2018). *New insights into the effects of support matrix on the removal of organic micro-pollutants and the microbial community in constructed*. 240.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.05.028>

Zhang, D., Gersberg, R. M., Hua, T., & Zhu, J. (2012). Effect of Feeding Strategies on Pharmaceutical Removal by Subsurface Flow Constructed Wetlands. *Journal of Environmental Quality*.

APÉNDICES

APÉNDICE A

En el presente apéndice se muestran las absorbancias medidas en todos los experimentos al iniciar y finalizar el TRH de 5 días. También se muestran las curvas de calibración utilizadas para determinar las concentraciones en función de las absorbancias.

Tabla A.1 Absorbancias medidas en experimentos con ibuprofeno

HUMEDAL	EXPERIMENTO	ABSORBANCIA	
		INICIAL	FINAL
VETIVER + LECHO	1	0,150	0,036
	2	0,139	0,031
	3	0,140	0,035
SOLO VETIVER	1	0,148	0,069
	2	0,145	0,072
	3	0,143	0,064
JACINTO + LECHO	1	0,151	0,035
	2	0,147	0,033
	3	0,145	0,031
SOLO JACINTO	1	0,152	0,070
	2	0,131	0,061
	3	0,139	0,067
SOLO LECHO	1	0,135	0,095
	2	0,133	0,097
	3	0,132	0,101

Tabla A.2 Absorbancias medidas en experimentos con ciprofloxacina

HUMEDAL	EXPERIMENTO	ABSORBANCIA	
		INICIAL	FINAL
VETIVER + LECHO	1	0,172	0,014
	2	0,169	0,019
	3	0,167	0,015
SOLO VETIVER	1	0,185	0,044
	2	0,184	0,047
	3	0,182	0,041
	1	0,171	0,017

JACINTO + LECHO	2	0,166	0,015
	3	0,167	0,013
SOLO JACINTO	1	0,177	0,037
	2	0,186	0,035
	3	0,170	0,034
SOLO LECHO	1	0,171	0,143
	2	0,186	0,141
	3	0,185	0,141

Los datos utilizados para la curva de calibración de ibuprofeno y ciprofloxacina se muestran en la Tabla A.3 y A.4 respectivamente.

Tabla A.3 Datos para curva de calibración ibuprofeno

Concentración (mg/L)	Absorbancia
1	0,061
2	0,1
3	0,141
4	0,167
5	0,205

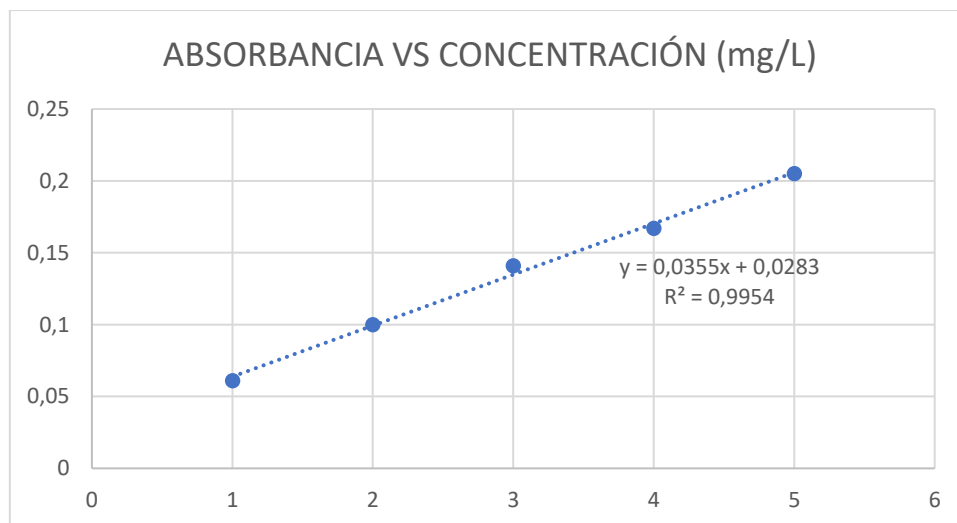


Figura A.1 Curva de calibración del ibuprofeno

Tabla A.4 Datos para curva de calibración ciprofloxacina

Concentración (mg/L)	Absorbancia
1	0,0429
2	0,0986
3	0,1503
4	0,1943
5	0,2346

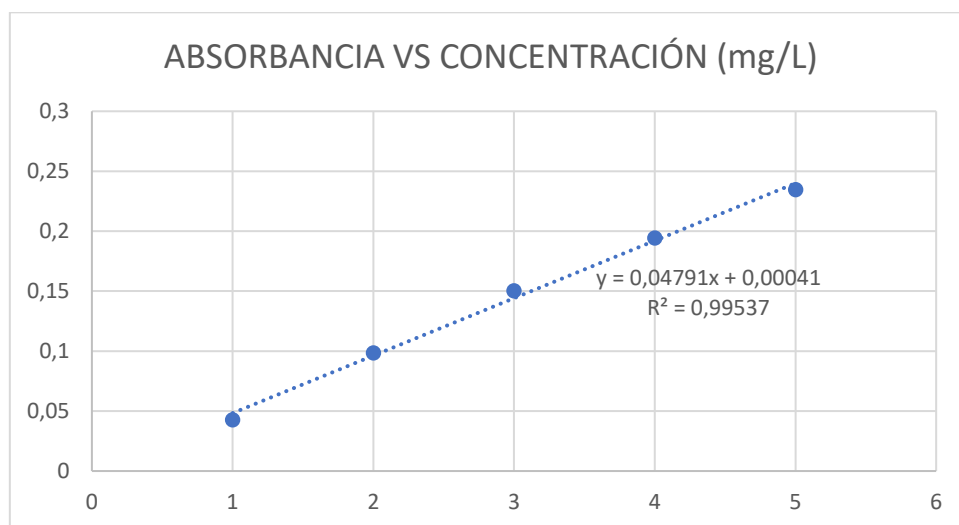


Figura A.2 Curva de calibración para ciprofloxacina.

APÉNDICE B

En este apéndice se muestran los parámetros fisicoquímicos medidos en todos los experimentos.

Tabla B.1 Mediciones promedio de parámetros fisicoquímicos en los experimentos con presencia de ibuprofeno.

SISTEMA EXPERIMENTAL	INICIAL		FINAL	
VETIVER + LECHO	pH	7,37	pH	6,46
	Temperatura (°C)	23,2	Temperatura (°C)	24,1
	Conductividad(uS/cm)	133,2	Conductividad(uS/cm)	196,5
	Oxígeno Disuelto(mg/L)	7,03	Oxígeno Disuelto(mg/L)	9
SOLO VETIVER	pH	7,53	pH	7,26
	Temperatura (°C)	23,4	Temperatura (°C)	24,5
	Conductividad(uS/cm)	132,8	Conductividad(uS/cm)	143,7
	Oxígeno Disuelto(mg/L)	7,02	Oxígeno Disuelto(mg/L)	8,99
JACINTO + LECHO	pH	7,67	pH	7,16
	Temperatura (°C)	23,1	Temperatura (°C)	24,2
	Conductividad(uS/cm)	133,8	Conductividad(uS/cm)	139,6
	Oxígeno Disuelto(mg/L)	7,02	Oxígeno Disuelto(mg/L)	8,99
SOLO JACINTO	pH	7,17	pH	7,11
	Temperatura (°C)	22,8	Temperatura (°C)	24,8
	Conductividad(uS/cm)	123	Conductividad(uS/cm)	132,7
	Oxígeno Disuelto(mg/L)	7,02	Oxígeno Disuelto(mg/L)	8,99
SOLO LECHO	pH	6,43	pH	7,01
	Temperatura (°C)	22,7	Temperatura (°C)	25,1
	Conductividad(uS/cm)	143,7	Conductividad(uS/cm)	150
	Oxígeno Disuelto(mg/L)	7,02	Oxígeno Disuelto(mg/L)	8,99

Tabla B.2. Mediciones promedio de parámetros fisicoquímicos en los experimentos con presencia de ciprofloxacina.

SISTEMA EXPERIMENTAL	INICIAL		FINAL	
VETIVER + LECHO	pH	7,37	pH	6,46
	Temperatura (°C)	23,2	Temperatura (°C)	24,1
	Conductividad(uS/cm)	133,2	Conductividad(uS/cm)	196,5
	Oxígeno Disuelto(mg/L)	7,03	Oxígeno Disuelto(mg/L)	9,01
SOLO VETIVER	pH	7,53	pH	7,26
	Temperatura (°C)	23,4	Temperatura (°C)	24,5
	Conductividad(uS/cm)	132,8	Conductividad(uS/cm)	143,7
	Oxígeno Disuelto(mg/L)	7,01	Oxígeno Disuelto(mg/L)	9,01
JACINTO + LECHO	pH	7,67	pH	7,16
	Temperatura (°C)	23,1	Temperatura (°C)	24,2
	Conductividad(uS/cm)	133,8	Conductividad(uS/cm)	139,6
	Oxígeno Disuelto(mg/L)	7,03	Oxígeno Disuelto(mg/L)	8,99
SOLO JACINTO	pH	7,17	pH	7,11
	Temperatura (°C)	22,8	Temperatura (°C)	24,8
	Conductividad(uS/cm)	123	Conductividad(uS/cm)	132,7
	Oxígeno Disuelto(mg/L)	7,25	Oxígeno Disuelto(mg/L)	9,00
SOLO LECHO	pH	6,43	pH	7,01
	Temperatura (°C)	22,7	Temperatura (°C)	25,1
	Conductividad(uS/cm)	143,7	Conductividad(uS/cm)	150
	Oxígeno Disuelto(mg/L)	6,99	Oxígeno Disuelto(mg/L)	9,01

APÉNDICE C

En este apéndice se muestran los resultados obtenidos del análisis estadístico desarrollado en Minitab 1.8.

Tabla C.1 Información acerca de los factores en el DFMN.

Factor	Niveles	Valores
TC	2	1; 2
TDE	5	1; 2; 3; 4; 5

Fuente: Generado por Minitab 1.8.

Tabla C.2 Análisis de varianza del DFMN.

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	9	17488,1	1943,12	333,16	0,000
Lineal	5	16735,6	3347,12	573,89	0,000
TC	1	78,8	78,79	13,51	0,002
TDE	4	16656,8	4164,20	713,99	0,000
Interacciones de 2 términos	4	752,5	188,13	32,26	0,000
TC*TDE	4	752,5	188,13	32,26	0,000
Error	20	116,6	5,83		
Total	29	17604,7			

Fuente: Generado por Minitab 1.8.

Tabla C.3 Resumen del modelo en el DFMN.

S	R-cuad.	R-cuad. (ajustado)	R-cuad. (pred)
2,41502	99,34%	99,04%	98,51%

Fuente: Generado por Minitab 1.8.

Tabla C.4 Coeficientes obtenidos en el DFMN.

Término	Coef	EE del coef.	Valor T	Valor p	FIV
Constante	70,400	0,441	159,67	0,000	
TC					
1	-1,621	0,441	-3,68	0,002	1,00
TDE					
1	20,720	0,882	23,50	0,000	1,60
2	-0,605	0,882	-0,69	0,500	1,60
3	21,549	0,882	24,44	0,000	1,60
4	1,688	0,882	1,91	0,070	1,60

TC*TDE					
1 1	1,982	0,882	2,25	0,036	1,60
1 2	-4,803	0,882	-5,45	0,000	1,60
1 3	2,267	0,882	2,57	0,018	1,60
1 4	-6,547	0,882	-7,42	0,000	1,60

Fuente: Generado por Minitab 1.8.

Tabla C.5 Resumen del Diseño factorial de múltiples niveles

Factores:	2	Réplicas:	3
Corridas base:	10	Total de corridas:	30
Bloques base:	1	Total de bloques:	1
Número de niveles: 2; 5			

Fuente: Generado por Minitab 1.8.

En la gráfica de la Figura C.1 se puede apreciar la normalidad, igualdad de varianzas, e independencia de los resultados. Se sabe que no hay independencia por que no se observan patrones en el orden de observación.

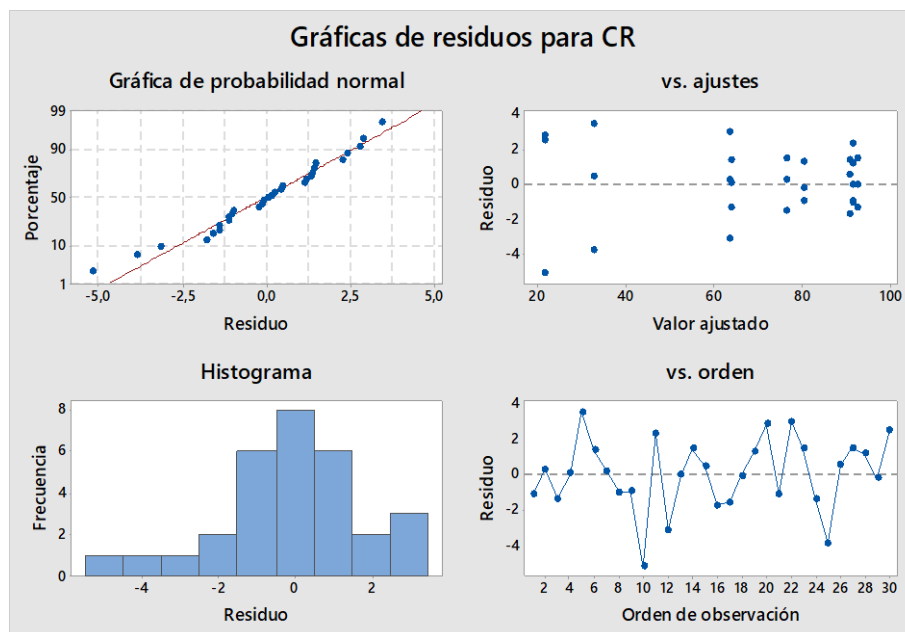


Figura C.1 Grafica de residuos para respuesta CR.

Fuente: Generado por Minitab 1.8.

En la Figura C.2 se muestra el diagrama de Pareto para la respuesta CR como efecto de la interacción entre TC y TDE. Se puede observar que todos los factores se encontraron por encima de la línea del diagrama de Pareto, lo que significa que todos los factores influyeron en la respuesta CR.

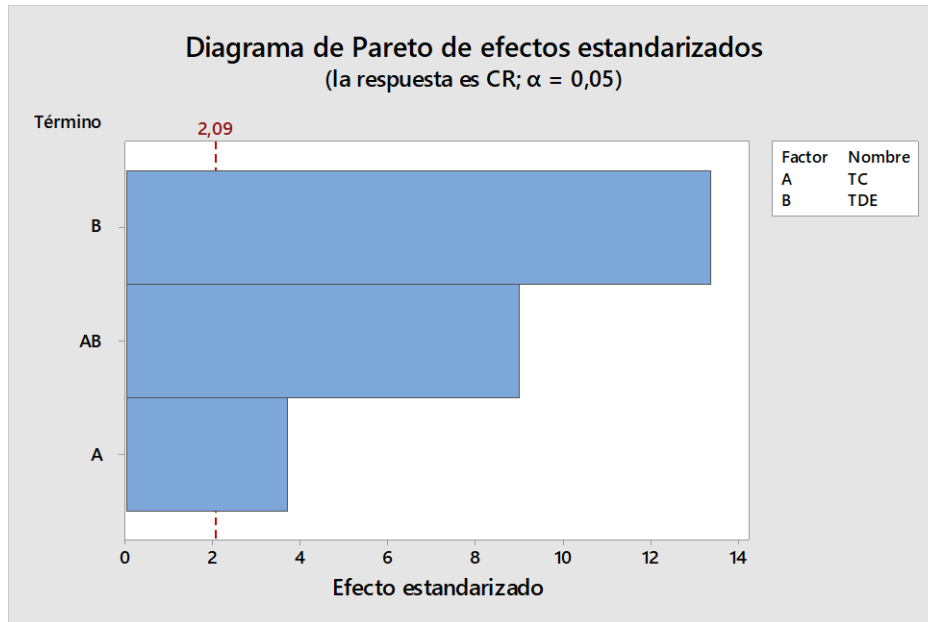


Figura C.2 Diagrama de Pareto para la respuesta de capacidad de remoción.

Fuente: Generado por Minitab 1.8