



ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL

Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas

Aplicación de un humedal artificial a escala laboratorio para
remoción de un contaminante emergente

PROYECTO INTEGRADOR

Previo la obtención del Título de:

INGENIERO QUÍMICO

Presentado por:

Michell Andres Castro Otero

Paula Nicole Dávila Sandoval

GUAYAQUIL - ECUADOR

Año: 2019

DEDICATORIA

El presente proyecto se lo dedicamos a nuestros padres por ser los pilares fundamentales en nuestras vidas por estar siempre a nuestro lado, darnos todo su amor, tiempo, ayuda y cariño.

A Dios por habernos permitido lograr nuestras metas, toda la sabiduría, salud que nos ha brindado y por permitirnos llegar a este punto importante en nuestras vidas.

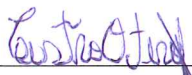
AGRADECIMIENTOS

A nuestra tutora MSc. Miriam Checa Artos y cotutor PhD. Milton Barcos Arias que nos brindaron su conocimiento y orientación en la realización del presente proyecto.

A nuestros compañeros y amigos por darnos su colaboración y ayuda. A la Dra. Maribel Jaramillo por prestarnos las instalaciones para realizar este trabajo de investigación. Al personal del laboratorio de aguas de la universidad por la acogida, paciencia y apoyo brindado, especialmente a la Ing. Andrea Rosado.

DECLARACIÓN EXPRESA

“Los derechos de titularidad y explotación, nos corresponde conforme al reglamento de propiedad intelectual de la institución; *Michell Andres Castro Otero* y *Paula Nicole Dávila Sandoval* damos nuestro 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”

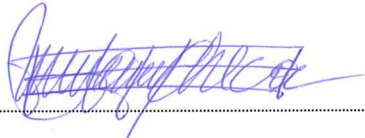


Michell Castro O.



Paula Dávila S.

EVALUADORES



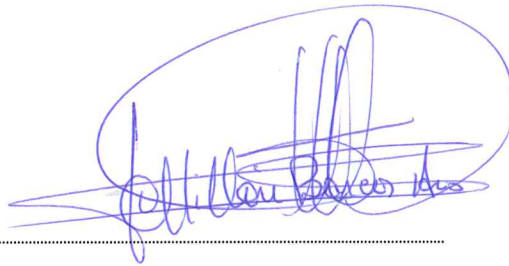
MSc. Miriam Checa Artos

PROFESORA DE LA MATERIA



MSc. Miriam Checa Artos

PROFESOR TUTOR



PhD. Milton Barcos Arias

PROFESOR COTUTOR

RESUMEN

Los contaminantes emergentes, principalmente los fármacos, durante más de un siglo se han descargado continuamente en el medio ambiente sin restricciones generando efectos ambientales negativos sobre las comunidades acuáticas y la salud humana.

Por lo cual, el presente proyecto estudió la remoción del ibuprofeno mediante humedales artificiales de flujo subsuperficial horizontal a escala laboratorio, para validar si este método puede generar tasas eficientes de eliminación, ensayándose con una solución acuosa de ibuprofeno (3 mg/L). Se utilizaron 3 humedales de 0.68 m de largo, 0.35 m profundidad, 0.32 m de ancho, configurados con dos tipos de lechos, piedra chispa ($\frac{3}{4}$) y piedra volcánica, y se evaluó la remoción en humedales plantados con *Chrysopogon zizanioides* y sin plantar. Para la cuantificación de ibuprofeno se midió la absorbancia utilizando un espectrofotómetro UV-Vis marca Thermo Scientific AquaMate. Mediciones de los parámetros pH, temperatura, oxígeno disuelto, conductividad y salinidad tanto al iniciar como al finalizar los ensayos, se realizaron con el equipo multiparámetro marca HACH modelo HQ40D.

Se demostró que la presencia de la especie vegetal vetiver (*Chrysopogon zizanioides*) y las características del material escogido como lecho tienen un efecto sobre las tasas de remoción del ibuprofeno en medio acuoso, obteniéndose que el diseño con especie vegetal y piedra volcánica generó un 73.32% de remoción y con piedra chispa ($\frac{3}{4}$) un 64.16%. Así mismo, en este trabajo se observó que los parámetros que tienen una relación inversamente proporcional con el porcentaje de remoción del ibuprofeno en solución acuosa a 3 mg/L son la salinidad y la conductividad.

Palabras Clave: Ibuprofeno, humedal artificial de flujo subsuperficial, porcentaje de remoción, vetiver (*Chrysopogon zizanioides*).

ABSTRACT

Emerging contaminants, mainly drugs, for more than a century have been continuously discharged into the environment without restrictions, generating negative environmental effects on aquatic communities and in human health.

*Therefore, the present project studied the removal of ibuprofen by horizontal subsurface flow constructed wetland at laboratory scale, to validate if this method can generate efficient rates of elimination, being tested with an ibuprofen aqueous solution of 3 mg/L. There were used 3 wetlands of 0.68 m long, 0.35 m deep, 0.32 m wide, configured with two types of beds, stone ($\frac{3}{4}$) and volcanic rock, and the removal rates were evaluated in wetlands planted with *Chrysopogon zizanioides* and unplanted. For the quantification of ibuprofen, the absorbance was measured using a Thermo Scientific AquaMate UV-Vis spectrophotometer. Measurements of the parameters pH, temperature, dissolved oxygen, conductivity and salinity, both at the beginning and at the end of the tests, were carried out with the HACH multiparameter equipment, model HQ40D.*

*It was demonstrated that the presence of the vegetable species vetiver (*Chrysopogon zizanioides*) and the characteristics of the material chosen as a bed have an effect on the removal rates of ibuprofen in aqueous medium, obtaining that the design planted with the specie and using volcanic stone generated a 73.32% removal rate, and the one with stone ($\frac{3}{4}$) a 64.16%. Likewise, in this work it was observed that the parameters that have an inversely proportional relationship with the percentage of removal of ibuprofen in aqueous solution at 3 mg/L are salinity and conductivity.*

Key words: *Ibuprofen, artificial subsurface flow wetland, percentage of removal, vetiver (*Chrysopogon zizanioides*).*

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN.....	I
ABSTRACT	II
ÍNDICE GENERAL	III
ABREVIATURAS	VI
SIMBOLOGÍA	VII
ÍNDICE DE FIGURAS.....	VIII
ÍNDICE DE CUADROS.....	IX
ÍNDICE DE TABLAS.....	X
CAPÍTULO 1.....	11
1. INTRODUCCIÓN	11
1.1 Descripción del problema.....	12
1.2 Justificación del problema.....	13
1.3 Objetivos	14
1.3.1 Objetivo General	14
1.3.2 Objetivos Específicos.....	14
1.4 Marco Teórico	15
1.4.1 Contaminantes emergentes	15
1.4.2 Fármacos	16
1.4.3 Ibuprofeno.....	16
1.4.4 Eliminación de contaminantes emergentes.....	16
1.4.5 Humedales artificiales	18
CAPÍTULO 2.....	21
2. METODOLOGÍA.....	21
2.1 Materiales y métodos	21
2.2 Selección y pretratamiento de lechos	23
2.2.1 Determinación de porosidad de los lechos	23

2.2.2	Pretratamiento de lechos	23
2.3	Caracterización de los lechos	24
2.4	Prueba de funcionamiento de la estructura del humedal	25
2.5	Preparación de solución acuosa	25
2.6	Acondicionamiento de especie vegetal	26
2.7	Diseño experimental de pruebas de remoción	26
2.7.1	Experimentación con lechos	26
2.7.2	Experimentación con lechos y especie vegetal.....	26
2.8	Métodos de medición de muestras	27
2.8.1	Medición de parámetros físicos	27
2.8.2	Medición analítica para la cuantificación de ibuprofeno	28
CAPÍTULO 3.....		30
3.	RESULTADOS Y ANÁLISIS	30
3.1	Cuantificación de ibuprofeno.....	30
3.2	Comparación entre los diseños implementados	33
3.3	Resultados de los parámetros físicos	34
3.3.1	Conductividad	34
3.3.2	Salinidad	35
3.3.3	Oxígeno Disuelto.....	36
3.3.4	Potencial de Hidrógeno.....	38
3.3.5	Temperatura	38
3.4	Análisis de costos	39
CAPÍTULO 4.....		42
4.	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	42
4.1	Conclusiones	42
4.2	Recomendaciones	43
BIBLIOGRAFÍA.....		45

APÉNDICES.....	52
APÉNDICE A.....	53
APÉNDICE B.....	54
APÉNDICE C.....	56
APÉNDICE D.....	57
APÉNDICE E.....	58

ABREVIATURAS

ESPOL	Escuela Superior Politécnica del Litoral
OMS	Organización Mundial de la Salud
AINEs	Antiinflamatorios no Esteroideos
PTAR	Planta de Tratamiento de Aguas Residuales
PEG	Polietilenglicol
DDT	Dicloro Difenil Tricloroetano
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
PHA	Polihidroxialcanoatos
DBO	Demanda Biológica de Oxígeno
DQO	Demanda Química de Oxígeno
FS	Flujo Superficial
FSSH	Flujo Subsuperficial Horizontal
FSSV	Flujo Subsuperficial Vertical
QP	Químicamente Puro
EV	Especie Vegetal
TRH	Tiempo de Retención Hidráulico
OD	Oxígeno Disuelto
CEs	Contaminantes Emergentes

SIMBOLOGÍA

μm	Micrómetro
nm	Nanómetro
mm	Milímetro
cm	Centímetro
m	Metro
cm^3	Centímetro Cúbico
μg	Microgramo
ng	Nanogramo
mg	Miligramo
g	Gramo
kg	Kilogramo
ml	Mililitro
L	Litro
$^{\circ}\text{C}$	Grado Centígrado
pH	Potencial de Hidrógeno
V	Voltio
Hz	Hertz
μs	Microsiemens

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Ciclo del Agua	15
Figura 1.2 Estructura de humedales artificiales	19
Figura 2.1 FSSH sin especie vegetal.....	22
Figura 2.2 FSSH con especie vegetal	22
Figura 3.1 Porcentajes de remoción diseños 1 y 3.....	33
Figura 3.2 Porcentajes de remoción diseños 2 y 4.....	34
Figura 3.3 Conductividad medida en las muestras.....	35
Figura 3.4 Porcentaje de salinidad medido en las muestras	36
Figura 3.5 Concentración de oxígeno disuelto medido en las muestras	37
Figura 3.6 Potencial de hidrógeno medido en las muestras	38
Figura 3.7 Temperatura medida en las muestras	39

ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro 1.1 Proyecto de mesocosmos o fitorremediación a escala piloto.....	17
Cuadro 1.2 Casos de fitorremediación de fármacos en humedales	20
Cuadro 3.1 Absorbancias de ibuprofeno	30
Cuadro 3.2 Concentraciones de ibuprofeno	30
Cuadro 3.3 Absorbancias de lechos sin ibuprofeno	31
Cuadro 3.4 Remoción de ibuprofeno.....	32
Cuadro 3.5 Costos de tecnologías de remoción de CEs	40
Cuadro 3.6 Costos de inversión del humedal implementado en el proyecto	41

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1 Diseño experimental del presente proyecto.....	27
--	----

CAPÍTULO 1

1. INTRODUCCIÓN

Actualmente la contaminación ambiental es una de las más grandes preocupaciones a nivel mundial, con el aumento de la población también crece el consumo y la generación de desechos, los cuales son llevados a procesos de tratamiento para posteriormente ser dispuestos en el medio ambiente, cumpliendo las regulaciones ambientales vigentes. Según la OMS cada año son desechados más de 100.000 productos químicos en el ecosistema como consecuencia de su producción, uso y eliminación.

En años recientes por medio de avances tecnológicos en los equipos de medición y detección, se han logrado identificar y cuantificar nuevos contaminantes presentes en aguas residuales municipales y en cuerpos hídricos, llamados contaminantes emergentes. Estos contaminantes no se denominan como emergentes porque sean nuevos en términos de descubrimiento, sino porque anteriormente no se los detectaba, ya que se carecían de estándares y directrices para su control ambiental, y últimamente han obtenido atención científica a causa de sus efectos adversos en la salud humana y en el medio ambiente [1]. Por sus propiedades fisicoquímicas como alta solubilidad en agua, incluso son capaces de llegar a cualquier medio natural y representar un grave riesgo en el consumo de agua potable.

La aparición de productos farmacéuticos en aguas superficiales y aguas subterráneas ha promovido la preocupación de la comunidad científica [2], porque estos compuestos se consumen en cantidades importantes anualmente en todo el mundo [3]. Según datos del Instituto Nacional de Estadística y Censos, en Ecuador las familias gastan un aproximado de USD 179 mensuales en servicios de salud y de dicha cantidad, el 52% corresponde a la adquisición de productos farmacéuticos [4]. En un estudio realizado en Ecuador en 2015 sobre contaminantes emergentes en la cuenca del río Esmeraldas a lo largo de los ríos Guayllabamba, San Pedro y Esmeraldas se logró comprobar que existen trazas de fármacos como carbamazepina, etinilestradiol, sulfametoxazol, venlafaxina, o-desmetilvenlafaxina y cocaína [5].

En los últimos años, los dos grupos de contaminantes emergentes detectados con mayor frecuencia en el medio acuático son los AINEs y los antibióticos [6]. El ibuprofeno es uno de los grupos de AINEs de venta libre más utilizados, en el Ecuador este medicamento es considerado entre los 23 fármacos más vendidos [7]. De acuerdo a un estudio llevado a cabo por Ashton et al., en 2004 informaron que la concentración de ibuprofeno era de hasta 27 µg/L en el efluente final de las PTAR [8].

Por consiguiente, para enfrentar estas amenazas ambientales, se están realizando importantes esfuerzos en investigación y desarrollo para optimizar la eficiencia en las técnicas de control de contaminantes emergentes. En este contexto, la fitorremediación es una tecnología innovadora que se está estudiando para dar respuesta al problema de remoción de los contaminantes emergentes. De esta forma los humedales artificiales en imitación a la naturaleza constituyen una alternativa que genera expectativas en este campo de investigación. El presente proyecto integrador aborda la aplicación de un humedal artificial de flujo subsuperficial horizontal para la remoción de ibuprofeno en medio acuoso.

1.1 Descripción del problema

La incidencia de los contaminantes emergentes en el medio ambiente se atribuye principalmente a la descarga de aguas residuales municipales tratadas de las PTAR, en aguas superficiales receptoras, incluidos los ríos, lagos y aguas costeras [9]. En la actualidad las PTAR reciben grandes cantidades de compuestos emergentes, que por las bajas concentraciones a las que se encuentran, hacen que las técnicas convencionales en su mayoría no los remueven y/o detecten. Los lodos activados, filtros de goteo, filtros aireados, son los métodos más ampliamente utilizados y estudiados, sin embargo, estos procesos tienen su principal enfoque en tratar con gran eficacia contaminantes típicos, como materia orgánica, compuestos de nitrógeno y fósforo [10].

Los contaminantes emergentes, a pesar de encontrarse en concentraciones que van de partes por millón a partes por trillón, exhiben una ecotoxicidad que es perjudicial [11], debido a que tienden a acumularse por largos periodos de tiempo en el medio ambiente [12]. En los últimos años se han identificado más de 200 compuestos farmacéuticos en ríos a nivel mundial [13]. Dado que la mayoría de los fármacos se venden sin receta médica, especialmente los AINEs, su presencia en el medio ambiente genera

preocupación por su persistencia y riesgo potencial. Se conoce que América Latina representa más del 3% de la producción mundial de estas sustancias farmacéuticas [14].

Mediante estudios se ha constatado que existen efectos desfavorables por la presencia de fármacos en ecosistemas acuáticos, como la feminización de peces machos, deterioro de riñones, branquias e hígado en peces, desarrollo de resistencia a patógenos y disminución de diversidad de plancton [15], pudiendo resaltar que lo que genera mayor inquietud es la manifestación de algunos, ibuprofeno, diclofenaco y carbamazepina en aguas potables [16].

Las opciones de tratamiento que generalmente se consideran para la eliminación de contaminantes emergentes del agua potable y aguas residuales incluyen la absorción, los procesos de oxidación avanzada, la nanofiltración y las membranas de ósmosis inversa [17]. Sin embargo, las limitantes de la mayoría de estos métodos son los altos costos de inversión y mantenimiento, la contaminación secundaria (generación de lodos tóxicos) y los procedimientos complicados involucrados en el proceso, haciendo que la aplicación a gran escala no sea una opción factible.

En definitiva, el problema del presente proyecto integrador está relacionado con la falta de alternativas de bajo costo y alto espectro para el tratamiento y remoción de contaminantes emergentes es una necesidad que aumenta en el mundo moderno, esencialmente por el crecimiento de la incidencia de estos contaminantes. De tal forma que la búsqueda de soluciones viables en términos económicos y ambientales es imprescindible.

1.2 Justificación del problema

A través del desarrollo de la tecnología la ocurrencia, destino y ecotoxicología de muchos contaminantes emergentes en suelos y sedimentos marinos, al igual que en aguas residuales y ambientes acuáticos se han detectado [18], y en vista de las desventajas de los procesos químicos y convencionales de tratamiento de aguas residuales municipales, la investigación global ha comenzado la búsqueda de alternativas ecológicas.

Recientemente, especies vegetales se han usado para acumular, retener y/o metabolizar contaminantes orgánicos e inorgánicos en suelos y aguas, tanto superficiales como

subterráneas [19]. La fitorremediación es un método el cual es relativamente manejable y permite una rápida adaptación a un área específica y que además de ser rentable puede llegar a tratar una amplia gama de contaminantes, incluidos los antibióticos [20]. Al utilizar las plantas, se puede evitar la introducción de productos químicos adicionales, potencialmente dañinos, por ejemplo, solventes, álcali o PEG, en el medio ambiente [21].

Se ha demostrado que los humedales construidos como método de fitorremediación, son eficientes para el tratamiento de contaminantes convencionales en aguas residuales, sin embargo, para el tratamiento de contaminantes emergentes, es realmente un campo de aplicación reciente [22], por lo cual la gran ventaja es que su aplicación al estar aún en crecimiento, permite que sea una innovación. A pesar de que aún no hay estudios en profundidad realizados en el país, se conoce que hay presencia de estos contaminantes en algunos ríos ecuatorianos, y que aún no se están tomando las medidas pertinentes para su control.

En este sentido, el desarrollo del proyecto integrador “Aplicación de un humedal artificial a nivel laboratorio para remoción de un contaminante emergente en medio acuoso” pretende contribuir en el estudio de un método alternativo para tratar ibuprofeno mediante humedales artificiales como una técnica ecológica, rentable y eco-sostenible.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo General

Aplicar el diseño de un humedal artificial de flujo subsuperficial horizontal a escala laboratorio para la remoción de ibuprofeno.

1.3.2 Objetivos Específicos

- Implementar el diseño del humedal artificial subsuperficial horizontal a nivel laboratorio variando dos parámetros de diseño.
- Determinar las condiciones de operación del humedal artificial a escala laboratorio que permitirán una mejor remoción de ibuprofeno.
- Evaluar el porcentaje de remoción del contaminante emergente.

1.4 Marco Teórico

1.4.1 Contaminantes emergentes

De acuerdo a United States Geological Survey, los contaminantes emergentes son, por definición, compuestos químicos, sintéticos o naturales, o cualquier microorganismo que no están sujetos a las regulaciones ambientales, que no son detectados comúnmente en el medio ambiente pero que pueden entrar en él y causar efectos desfavorables, ya sean ecológicos y/o para la salud humana. Algunos de los grupos principales son: productos farmacéuticos, desinfectantes y biocidas, drogas ilícitas, productos químicos, surfactantes, pesticidas, subproductos de desinfección, nanomateriales, patógenos acuáticos y toxinas biológicas [23]. La fuente de los contaminantes emergentes en el medio ambiente, son las aguas residuales de origen urbano, industrial y agrícola, teniendo su origen en el denominado ciclo del agua (ver figura 1.1)

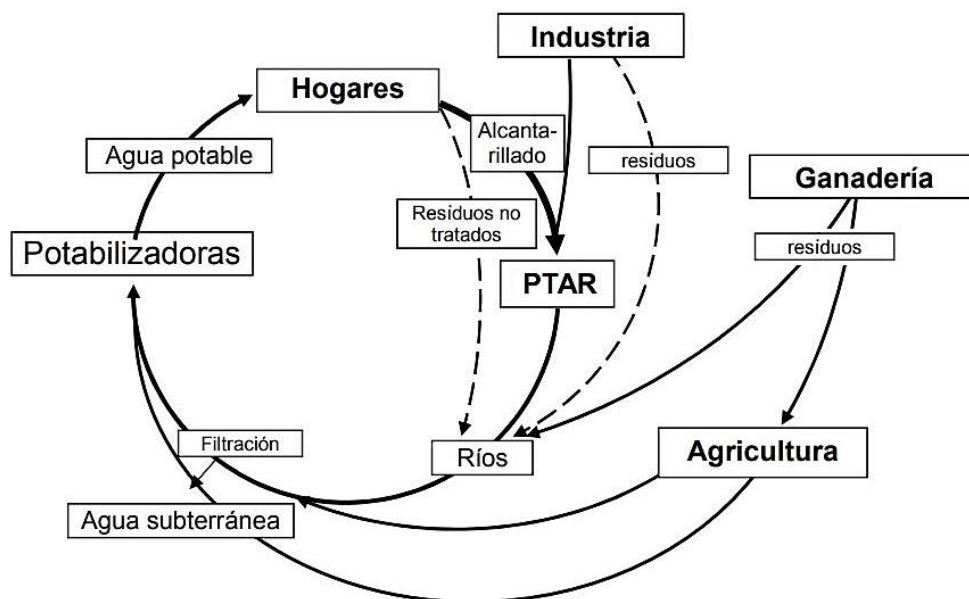


Figura 1.1 Ciclo del Agua (Petrovic, Sabater, Elosegi & Barceló, 2016)

En el año 1960 salieron a la luz las primeras evidencias científicas y, a su vez, las primeras publicaciones sobre contaminantes emergentes. Silent Spring de Raquel Carson fue la primera publicación realizada y estuvo basada en los efectos del DDT, sobre especies de animales.

1.4.2 Fármacos

Los productos farmacéuticos logran introducirse en el ecosistema, porque el cuerpo de humanos y animales no logra metabolizarlos completamente, eliminando los metabolitos farmacéuticos, entre el 30 y el 90% de las dosis ingerida, con la orina y las heces en el sistema de alcantarillado, llegando a las PTAR que, por sus limitadas funcionalidades de remoción de los mismos, permiten que los fármacos terminen siendo dispuestos en el medio ambiente [9]. A escala mundial, los fármacos más empleados son los analgésicos, antiinflamatorios y antibióticos [24]. Destacándose entre ellos los AINEs, los cual representan el 15% de todas las encuestas de detección de fármacos [25].

Los tipos de degradación más importantes que los fármacos sobrellevan en el medio ambiente son: oxidación, hidrólisis y fotólisis. Los principios activos de los fármacos se obtienen por síntesis orgánica y son elaborados con cierto carácter de estabilidad química y resistencia a la biodegradación, suficiente para que estos alcancen aguas subterráneas y contaminen acuíferos o bien queden retenidos en el suelo [26]. Los componentes activos de los fármacos han sido encontrados en ambientes acuáticos en rangos de ng/L a µg/L [27].

1.4.3 Ibuprofeno

El ibuprofeno ($C_{13}H_{18}O_2$), cuyo nombre acorde a la IUPAC es ácido 2-(4-isobutilfenil) propiónico, es un derivado del ácido propiónico [28] y es un AINEs el cual actúa reduciendo las hormonas que causan inflamación y dolor en el cuerpo. Este fármaco es uno de los que más frecuentemente es vendido en todo el mundo, equivaliendo entre el 3 al 9% del total de las ventas en varios países [29]. Al ser un fármaco de libre venta mundial, en varios estudios llevados a cabo, se lo ha logrado identificar cómo uno de los principales contaminantes emergentes presentes en los afluentes de las PTAR, así como en los ecosistemas acuáticos [30].

1.4.4 Eliminación de contaminantes emergentes

Entre los procesos de remoción de contaminantes emergentes se encuentran los tratamientos fisicoquímicos como coagulación, flotación, ozonización, cloración y adsorción con carbón activado. Así mismo están los procesos avanzados como los tratamientos biológicos, osmosis inversa, reactores de membrana, ultrafiltración y

nanofiltración, y procesos de oxidación avanzada [17]. Los cuales han dado buenos resultados en remoción de contaminantes emergentes, pero la mayor limitante de estos procedimientos son los altos costos implicados en su aplicación, mantenimiento y operación [9].

La fitorremediación es una tecnología innovadora que utiliza especies de vegetales [31], las cuales permiten acumular y/o descomponer los contaminantes orgánicos en sustancias no tóxicas, y dependiendo de la especie vegetal que se llegue a implementar los rangos de remoción varían [21]. Varias especies muestran diferentes comportamientos con respecto a su capacidad para acumular compuestos en raíces, tallos y/o hojas [32].

Con este fin, la fitorremediación de contaminantes emergentes con humedales artificiales minimiza la perturbación ambiental, mantiene la fertilidad del suelo y reduce los desechos secundarios transmitidos en el suelo y agua [31]. En el cuadro 1.1 se detallan varios proyectos sobre la aplicación de la fitorremediación de contaminantes emergentes en varias partes del mundo.

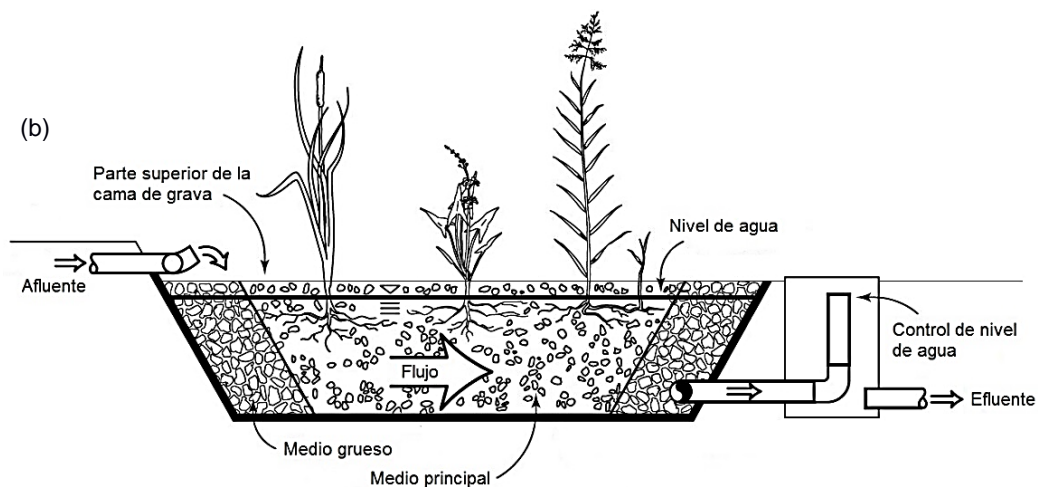
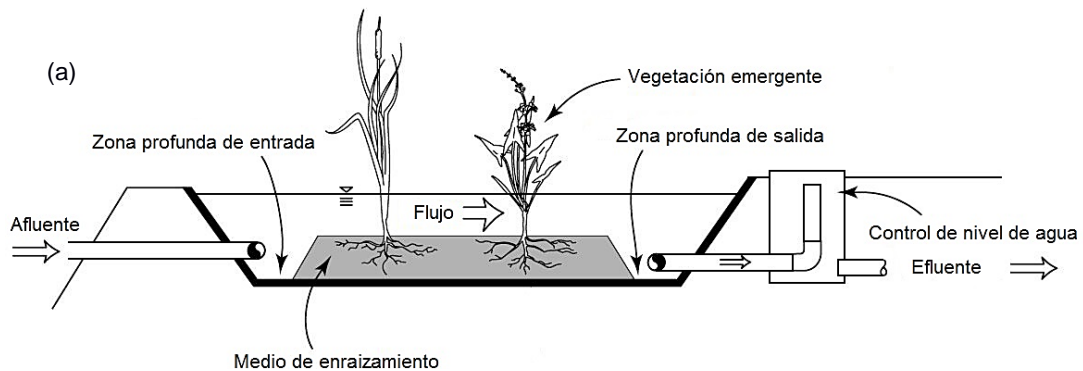
Cuadro 1.1 Proyecto de mesocosmos o fitorremediación a escala piloto (Rai, 2018)

Planta de Humedal	Contaminante Emergente	Sitio Global	Observaciones (Referencia)
<i>Phragmites australis</i>	Contaminantes orgánicos	Alemania	Acuíferos contaminados con contaminantes orgánicos [34].
<i>Phragmites australis</i>	Metales pesados	Taiwán	Agua de río en 3 humedales construidos con diámetros de 180x50x50 cm [35].
<i>Scirpus grossus</i> (consorcio microbiano: <i>Bacillus aquimaris</i> , <i>anthracis</i> y <i>cereus</i>)	Contaminante emergente: PHA	Malasia	Fitorremediación de efluente de hidrocarburos con humedales construidos [37].
<i>Chrysopogon zizanioides</i> (<i>Vetiver</i>)	Contaminante emergente: DBO y DQO (del molino de aceite de palma)	Malasia	Tratar contaminantes del efluente de una planta de aceite de palma en un humedal construido [38].

1.4.5 Humedales artificiales

Un humedal artificial es un ecosistema complejo compuesto de agua, sustrato saturado, vegetación, plantas vasculares y algas, y una tasa de microorganismos. Por lo tanto, los mecanismos disponibles para mejorar la calidad del agua son numerosos y, a menudo, están interrelacionados [33]. Los humedales construidos imitan las condiciones de tratamiento óptimas que se encuentran en los humedales naturales, pero brindan la flexibilidad de poder construirse en casi cualquier lugar y para el tratamiento de aguas residuales primarias y secundarias, así como también, aguas pluviales, lixiviados, aguas industriales y agrícolas y drenaje ácido de minas. Los humedales artificiales pueden clasificarse de la siguiente forma [34]:

- Humedal artificial de flujo superficial (FS) (figura 1.2 a)
- Humedal artificial de flujo subsuperficial horizontal (FSSH) (figura 1.2 b)
- Humedal artificial de flujo subsuperficial vertical (FSSV) (figura 1.2 c)



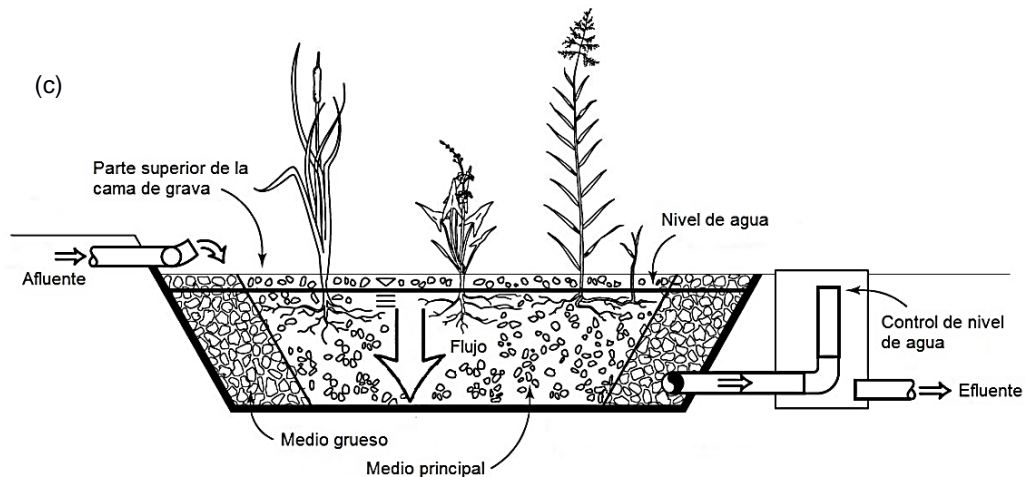


Figura 1.2 Estructura de humedales artificiales (Zhang, Gersberg, Ng & Tan, 2014)

Los humedales de flujo superficial están formados por una lámina de agua libre y pueden constituirse por tener plantas emergentes, plantas sumergidas, plantas flotantes libres o plantas de hojas flotantes. Este tipo de humedales permite que el agua fluya sobre el terreno, quedando expuesta a la atmósfera y al sol directo.

Los humedales subsuperficiales son sistemas compuestos por un medio de distribución y recepción de agua, vegetación y un lecho granular. Los tipos de lechos más utilizados son la roca gruesa, grava, arena y otros suelos, pero el medio de grava es el más implementado en los Estados Unidos y Europa [35]. En el interior del humedal, hay una red de zonas aeróbicas, anóxicas y anaeróbicas. Las zonas aeróbicas ocurren alrededor de las raíces y los rizomas de la vegetación [33]. Entre las ventajas de los humedales de flujo subsuperficial en comparación a los de flujo superficial son: menos olores debido al flujo subterráneo, bajo riesgo de aparición de insectos y protección térmica por acumulación de restos vegetales.

Varios estudios llevados a cabo sobre humedales han demostrado la eficiencia en la remoción de fármacos como cafeína, diclofenaco, ibuprofeno, ketoprofeno, naproxeno, ácido salicílico, sulfametoxazol, triclosán, atenolol y carbamazepina [1]. En un estudio realizado en España mediante la implementación de un humedal a escala piloto se registraron rangos de eliminación >80% en tratamiento de cafeína, ácido salicílico, dihidrojasmonato de metilo y carboxi-ibuprofeno y rangos de eliminación 50-80% al tratar ibuprofeno, hidroxibuprofeno y naproxeno [36].

Con respecto al ibuprofeno, se ha reportado que la remoción de este fármaco en los humedales artificiales se da principalmente en zonas poco profundas, indicando biodegradación aeróbica como uno de los principales mecanismos de remoción [37], [38]. Según Girardi et al. 2013, indica que el ibuprofeno se mineralizó en un 68% en medio acuoso, por lo que es fácilmente biodegradable [39]. La fotodegradación, biodegradación aerobia y adsorción en plantas, son algunos de los mecanismos de remoción reportados para el ibuprofeno en los humedales [40]. En el cuadro 1.2 se resumen los estudios realizados en remoción de fármacos, entre ellos ibuprofeno, usando humedales.

Cuadro 1.2 Casos de fitorremediación de fármacos en humedales (Rai, 2018)

Planta de Humedal	Contaminante Emergente	Investigación por
<i>Typha</i> , <i>Salvinia molesta</i> , <i>Elodea canadensis</i> , <i>Ceratophyllum demersum</i> , <i>Lemna minor</i>	Ácido clofíbrico, diclofenaco, ibuprofeno, cafeína, naproxeno	[44], [45], [46]
<i>Salvinia molesta</i>	Diclofenaco, naproxeno, ibuprofeno, cafeína, ácido clofíbrico	[47]
<i>Phragmites australis</i>	Diclofenaco, ibuprofeno, paracetamol, tetraciclina, enrofloxacina	[48], [21]
<i>Landoltia punctate</i>	Ibuprofeno, fluoxetina, ácido clofíbrico	[49]
<i>Chrysopogon zizanioides</i>	Tetraciclina	[50]
<i>Armoratia rusticana</i>	Diclofenaco, ibuprofeno, acetaminofeno	[21]

Actualmente en Ecuador no se está aplicando esta tecnología para la remoción de contaminantes emergentes, pero si para el tratamiento de aguas residuales domésticas. Hay una planta que se encuentra ubicada en Guayaquil, y consta de 6 humedales subsuperficiales de flujo vertical, los cuales tienen como vegetación el pasto alemán (*echinochloa polystachya*) y como lecho usan ripio.

CAPÍTULO 2

2. METODOLOGÍA

2.1 Materiales y métodos

Se construyeron 3 humedales artificiales de flujo horizontal subsuperficial a escala laboratorio, a los cuales se los dispuso en el laboratorio de servicios generales de la Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas de la Escuela Superior Politécnica del Litoral, siendo este un espacio cerrado con temperaturas medias de 24°C. Los humedales que se utilizaron en este estudio constaron de las siguientes dimensiones para su estructura: 0.68 m de longitud horizontal, 0.35 m longitud vertical, 0.32 m de ancho, y un espesor 2 mm. El material que se implementó en la infraestructura fue de polipropileno y cabe resaltar, que el mismo era inerte ante toda interacción con el contenido que se colocó en su interior.

Se seleccionaron materiales como lechos y medios de distribución de la solución acuosa en el humedal, considerando pruebas preliminares de porosidad, tiempo de retención, y así mismo se tomó en cuenta su disponibilidad en la ciudad de Guayaquil. Para la selección de los lechos se consideró que estos debían tener una granulometría de 2-6 mm para la zona intermedia, de 15-20 mm para la zona de inicio y final y para la parte de soporte de las plantas de 0-0.05 mm, detallado en las figuras 2.1 y 2.2.

Los lechos en el humedal artificial de flujo horizontal subsuperficial a escala laboratorio se dispusieron como se detallan en la figura 2.1. A cada humedal se le adaptó una tubería de drenaje de 25 cm de longitud y 3.5 cm de diámetro, colocada en la parte inferior de forma horizontal, y un medidor de nivel, ubicado en la parte central de la tubería. El nivel del agua en el humedal se mantuvo entre 5 y 15 cm sobre la superficie para asegurar el flujo [41]. Para la salida de la solución, se empleó una llave plástica para de dicha forma facilitar la recolección de la muestra a analizar.

Los humedales adquirieron una pendiente inferior entre un rango de 1-2% que generó un desnivel y facilitó la salida y toma de muestras de la solución. Se emplearon dos configuraciones de diseño, la primera de un humedal FSSH en ausencia de especie

vegetal como se muestra en la figura 2.1. La segunda consistió de un humedal FSSH en presencia de especie vegetal como se muestra en la figura 2.2, por cada humedal se usaron 3 especies.

Los humedales artificiales operaron en forma batch, y se los cargó, a cada uno, con una solución acuosa a 3 mg/L del contaminante emergente ibuprofeno; preparada con agua destilada. El tiempo de retención de la experimentación fue de 3 días (ver apéndice C), el cual se lo calculó tomando en cuenta el volumen de la estructura, el caudal de solución a ingresar y la porosidad de los lechos, mediante la siguiente ecuación [42]:

$$t = \frac{V \times n}{Q} \quad (2.1)$$

Donde V es el volumen, n la porosidad, Q el caudal.

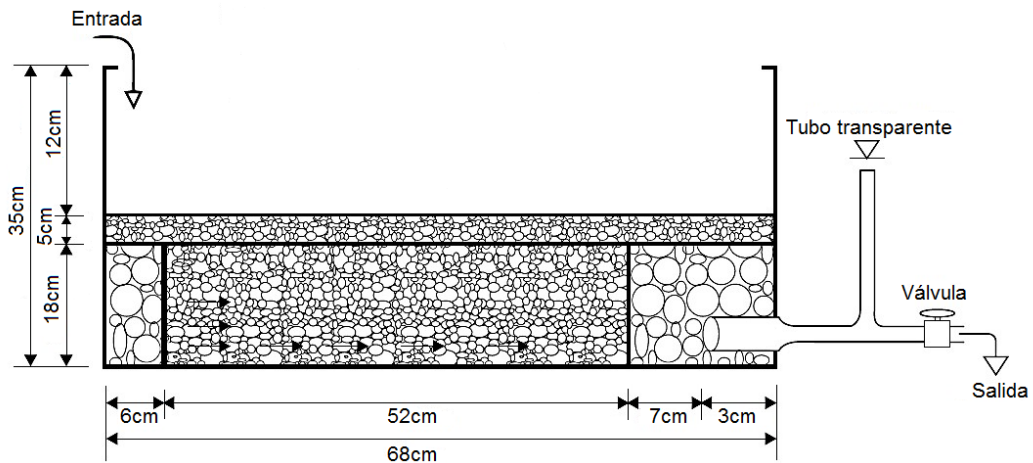


Figura 2.1 FSSH sin especie vegetal

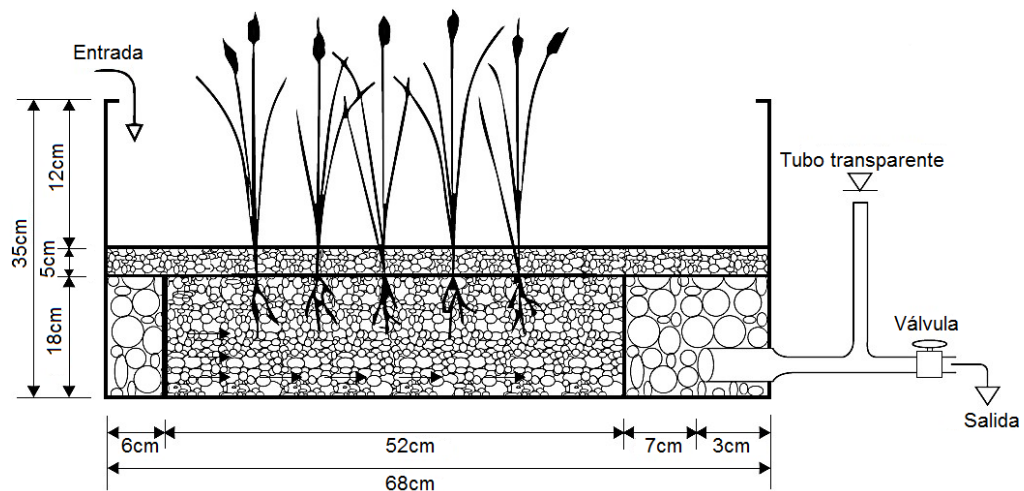


Figura 2.2 FSSH con especie vegetal

2.2 Selección y pretratamiento de lechos

2.2.1 Determinación de porosidad de los lechos

Se eligieron 6 materiales diferentes a los cuales se les realizó una prueba de porosidad de acuerdo con la revisión bibliográfica [43], [43]. Para la selección final de los lechos se tomó en consideración los resultados obtenidos en la prueba de porosidad (ver apéndice A) y la disponibilidad del material en la ciudad. Los lechos seleccionados para esta experimentación fueron: grava, piedra chispa ($\frac{3}{4}$), piedra de río, piedra pómez, piedra volcánica y arena de río. Para medir la porosidad de cada material se realizó lo siguiente:

- 1) Medir 200 ml de agua destilada en un vaso de precipitación y registrarlo como volumen inicial (V_i).
- 2) Pesar 50 kg del lecho en el embudo, evitando llegar al ras de este.
- 3) Armar un sistema usando una probeta y un embudo.
- 4) Colocar los 200 ml de agua destilada en la parte superior del embudo.
- 5) Registrar la cantidad total de agua que ha pasado a través del embudo en la probeta como volumen final (V_f).
- 6) Calcular la porosidad de cada lecho usando la siguiente ecuación:

$$\text{Porosidad} = \frac{V_f}{V_i} \quad (2.2)$$

- 7) Realizar esta experimentación por triplicado y anotar dichos resultados.
- 8) Repetir el ensayo para 6 los lechos seleccionados.

2.2.2 Pretratamiento de lechos

Por medio de los resultados obtenidos, se seleccionaron 4 lechos, y se les dio un pretratamiento debido a que estos materiales al provenir de canteras llevaban consigo contaminantes adheridos a sus superficies. Para ello se realizó lo siguiente:

- 1) Colocar 4 kg aproximadamente de lecho en un recipiente plástico.
- 2) Enjuagar con abundante agua potable por aproximadamente 2-3 minutos.
- 3) Traspasar el material a otro recipiente, colocar agua destilada y esperar 20 minutos.
- 4) Secar el material y almacenarlo en un recipiente totalmente limpio y seco.
- 5) Repetir este procedimiento con los 3 materiales escogidos.

Debido a que la piedra volcánica tiene una granulometría variada, la cual en su mayoría no es propia del material, se tamizó dicho lecho antes de realizar el pretratamiento del mismo. El equipo que se utilizó fue un tamizador eléctrico marca ELE International modelo 80-0455, de 110 V-50-60 Hz del laboratorio de Aguas de la Escuela Superior Politécnica del Litoral, mediante el cual se logró separar el material fino del material grueso.

El sistema de tamizado constó de una tapa superior, 2 tamices, de 2 mm y 500 μm , y de una base, se dispuso de un tiempo de tamizado de 5 minutos. Una vez finalizado dicho tiempo, se recolectó el material acumulado en el tamiz de 2 mm y se le realizó la prueba de pretratamiento ya descrita, y lo recolectado en el tamiz de 500 μm , se lo desechó, ya que era todo el material particulado no perteneciente al lecho.

2.3 Caracterización de los lechos

Para la caracterización se siguió la metodología según la norma ASTM D-422, la cual consistió en lo siguiente.

- 1) Secar las muestras a utilizar, previa homogenización de las mismas, en un horno a 100°C hasta obtener un peso constante.
- 2) Pesar aproximadamente 100 g de muestra.
- 3) Armar un sistema de tamizado conformado por tapa superior, 4 tamices, de 2 mm, 500 μm , 63 μm y 38 μm y base, en el mismo orden respectivamente.
- 4) Agregar la cantidad pesada en el primer tamiz.
- 5) Tamizar por 10 minutos.
- 6) Pesar la cantidad retenida en cada tamiz, y calcular el % en peso de cada fracción con la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Retenido} = \frac{W_i}{W_t} \times 100 \quad (2.3)$$

Donde W_i es el peso de la fracción retenida en cada tamiz, W_t es el peso total de la muestra (ver apéndice B).

2.4 Prueba de funcionamiento de la estructura del humedal

Para comprobar la resistencia de las estructuras de polipropileno, dado que éstas no debían dañarse ni deformarse por su contenido, se les realizó una prueba preliminar detallada a continuación.

Se colocó a cada estructura, un volumen de 55080 cm³ de agua potable, simulando el volumen total ocupado por el lecho y la solución. Se mantuvo dicho volumen en las estructuras durante un período de 4 días consecutivos, tiempo mediante el cual se garantizó que las estructuras no sufrieron deformaciones por la fuerza de empuje generada por el agua y fue gracias a esto, que se determinó que los recipientes a usar eran adecuados.

Adicionalmente, se logró comprobar con esta prueba, que las estructuras no presentaron fugas en las tuberías que se les instaló. Se tomaron datos de temperatura del agua y del medio en el que se encontraron los recipientes, cada uno de los días, como registro de las condiciones bajo las cuales debían operarse los humedales.

2.5 Preparación de solución acuosa

El ibuprofeno utilizado para la realización de las soluciones fue donado por la tutora del proyecto integrador, Master of Science en Química Checa Artos Miriam Maricela, quien lo purificó al 96% a partir de tabletas comerciales del fármaco de 600 mg. Se prepararon 18 L de solución acuosa con porcentaje peso en volumen de ibuprofeno a una concentración establecida la cual fue de 3 mg/L. La cantidad de solución se preparó para cada humedal. Para lo cual se realizó el siguiente procedimiento.

- 1) Pesar 0.054 g de ibuprofeno en una balanza analítica.
- 2) Colocar la cantidad en un vaso de precipitación de 500 ml, y disolver el ibuprofeno.
- 3) Agitar constantemente hasta que todo el ibuprofeno o gran parte del mismo se haya disuelto.
- 4) Trasvasar la solución del vaso de precipitación a un matraz aforado de 1 L y agregar agua hasta llegar al ras de la marca.
- 5) Agitar de manera constante por aproximadamente 10 minutos hasta homogenizar la solución

- 6) Colocar el contenido del matraz en un recipiente que pueda almacenar como mínimo 18 L y completar el volumen restante.
- 7) Antes de colocar la solución a cada humedal, homogenizar la misma.

2.6 Acondicionamiento de especie vegetal

La especie vegetal Vetiver (*Chrysopogon zizanioides*), fue seleccionada para este proyecto integrador debido a que previamente ha sido utilizada en investigaciones que se están llevando a cabo en el Centro de Investigaciones Biotecnológicas (CIBE) de ESPO. Esta especie tiene una alta absorción de agua y contaminantes [44]. El proceso de aclimatación del Vetiver fue llevado a cabo por la tutora del proyecto integrador, Master of Science en Química Checa Artos Miriam Maricela, quién donó 27 ejemplares de la especie vegetal a los estudiantes del presente proyecto.

2.7 Diseño experimental de pruebas de remoción

2.7.1 Experimentación con lechos

Para la primera fase, a los humedales artificiales se les colocaron los siguientes lechos: grava, piedra chispa ($\frac{3}{4}$) y arena de río, siguiendo la distribución detallada en la figura 2.1. A los mismos se los cargó con la solución acuosa de ibuprofeno (C_1), y se los dejó durante el periodo de tiempo ya mencionado. Se tomaron muestras, al iniciar y al finalizar la experimentación, de las cuales 2 ml se colocaron en tubos eppendorf para posterior almacenamiento y medición de absorbancia en el espectrofotómetro UV-Vis marca Thermo Scientific AquaMate Plus.

El ensayo se repitió, y en esta ocasión se cambiaron los lechos siendo estos los siguientes: grava, piedra volcánica y arena de río, y como se describió previamente para esta nueva configuración de lechos, a los humedales también se les agregó la solución de ibuprofeno C_1 y se los dejó durante el mismo intervalo de tiempo.

2.7.2 Experimentación con lechos y especie vegetal.

En esta parte experimental, se empleó las plantas Vetiver (*Chrysopogon zizanioides*) previamente aclimatadas, a las cuales antes de colocarlas en los humedales se las retiró del medio de aclimatación en que se encontraban; para así remover el exceso de agua de las raíces y tallo para. Se les realizó un proceso de pesado y podado, obteniendo un

peso de entre 25-30 g por cada especie vegetal. Luego de esto, se las colocó dentro de los humedales considerando cada configuración de lechos.

Las dos configuraciones de lechos descritas en el apartado anterior y la concentración de la solución acuosa de ibuprofeno fueron las mismas usadas para esta experimentación. La distribución de este sistema se detalla en la figura 2.2. Finalmente, se evaluaron los porcentajes de remoción de ibuprofeno en los sistemas utilizados, mediante la cuantificación de la concentración final de la solución por espectrofotometría UV-Vis. En la tabla 2.1 se detalla el diseño experimental implementado.

Tabla 2.1 Diseño experimental del presente proyecto

Concentración del ibuprofeno (mg/L)	Solo lechos	Lechos y especie vegetal	Tiempo de retención (días)
C_1	Lecho 1	Lecho 1	3
	Lecho 2	Lecho 2	

2.8 Métodos de medición de muestras

2.8.1 Medición de parámetros físicos

Para la determinación de parámetros de calidad de la solución en los humedales se utilizó el equipo multiparámetro marca HACH modelo HQ40D, del laboratorio de Aguas de la Escuela Superior Politécnica del Litoral. Los parámetros medidos en las muestras a lo largo de la experimentación fueron los siguientes:

- Conductividad
- Salinidad
- Oxígeno disuelto
- pH
- Temperatura del agua

La lectura de los parámetros se les realizó al iniciar y finalizar cada diseño implementado, para esto se tomó un volumen de 250 ml de muestra la cual se la filtró usando papel filtro, y se procedió a tomar las respectivas mediciones.

2.8.2 Medición analítica para la cuantificación de ibuprofeno

En este ensayo se usó un espectrofotómetro UV-Vis marca Thermo Scientific AquaMate Plus, el cual tiene un rango de 190-1100 nm UV-Vis, una exactitud de ± 1.0 nm y una repetibilidad de ± 0.2 nm, del laboratorio de Aguas de la Escuela Superior Politécnica del Litoral. Se hicieron las lecturas con una luz de deuterio, y las celdas utilizadas fueron de celdas cuarzo de 10 ml con rango de 190-1100 nm. Previa lectura de las absorbancias de las muestras, se realizó una curva de calibración [45], [46] preparando soluciones estándares, como se detalla a continuación.

Dado que el ibuprofeno es altamente soluble en metanol, se lo utilizó como disolvente para desarrollar la curva de calibración. Se preparó una solución madre (10 mg/L) pesando exactamente 5 mg de ibuprofeno, que se transfirieron a un matraz volumétrico de 500 ml y se agregó el metanol QP al 99.8% marca J.T Baker [47], hasta completar el aforo. La mezcla se agitó manualmente durante 10 minutos. Luego se tomaron 1 ml, 2 ml, 3 ml, 4 ml y 5 ml de esta solución en matraces aforados de 10 ml y se completó el volumen con metanol hasta la marca. Las concentraciones de las soluciones estándares fueron de 1 mg/L, 2 mg/L, 3 mg/L, 4 mg/L y 5 mg/L.

Para la lectura de la absorbancia de los estándares, se usó al metanol como blanco ya que este fue el disolvente usado para la preparación de las mismas. A cada estándar se lo colocó en una celda de cuarzo y se tomaron las absorbancias a una longitud de onda de 223 nm. El gráfico de absorbancia se representó en función de las concentraciones obteniendo así la curva de calibración la cual tuvo un comportamiento lineal y un R^2 de 0.9954 (ver apéndice D).

Las muestras obtenidas, dado que fueron almacenadas en refrigeración a -18°C , previa lectura en el espectrofotómetro se esperó a que estas se descongelaran y estuvieran a temperatura ambiente. Luego se procedió a filtrarlas usando filtros de acetato de celulosa estéril para jeringa de $0.45\ \mu\text{m}$ marca Sartorius. Así mismo para la lectura de las absorbancias el blanco utilizado fue metanol, y la longitud de onda tal como para los

estándares fue de 223 nm. Con los datos obtenidos, se usó la curva de calibración construida y de dicha forma se obtuvieron los valores de concentración de las muestras, tanto de los afluentes como de los efluentes de cada humedal.

CAPÍTULO 3

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

En esta sección como primer punto se detallarán los resultados de la cuantificación de ibuprofeno y sus porcentajes de remoción. Posteriormente, se mostrarán los datos de los parámetros cuantificados y la relación que mantienen con las concentraciones obtenidas.

3.1 Cuantificación de ibuprofeno

Cuadro 3.1 Absorbancias de ibuprofeno

	DISEÑO	Fecha	Medición	ABSORBANCIAS		
				E1	E2	E3
LECHOS + ESPECIE	1 Grava, Piedra Chispa, Arena + EV	14/12/2018	Inicio	0.148	0.138	0.142
		17/12/2018	Final	0.074	0.068	0.066
	2 Grava, Piedra Volcánica, Arena + EV	18/12/2018	Inicio	0.137	0.145	0.138
		21/12/2018	Final	0.061	0.055	0.058
SOLO LECHOS	3 Grava, Piedra Chispa, Arena	21/01/2019	Inicio	0.139	0.141	0.140
		24/01/2019	Final	0.091	0.090	0.094
	4 Grava, Piedra Volcánica, Arena	21/01/2019	Inicio	0.143	0.141	0.140
		24/01/2019	Final	0.081	0.083	0.080
SOLO ESPECIE	5 EV	21/01/2019	Inicio	0.140	0.139	0.140
		24/01/2019	Final	0.130	0.127	0.128

Mediante la curva de calibración realizada (ver apéndice D) se logró establecer la relación entre las absorbancias y las concentraciones en cada diseño.

Cuadro 3.2 Concentraciones de ibuprofeno

	DISEÑO	Fecha	Medición	CONCENTRACIONES		
				E1	E2	E3
LECHOS + ESPECIE	1 Grava, Piedra Chispa, Arena + EV	14/12/2018	Inicio	3.372	3.090	3.203
		17/12/2018	Final	1.287	1.118	1.062
	2 Grava, Piedra Volcánica, Arena + EV	18/12/2018	Inicio	3.062	3.287	3.090
		21/12/2018	Final	0.921	0.752	0.837
SOLO LECHOS	3 Grava, Piedra Chispa, Arena	21/01/2019	Inicio	3.118	3.175	3.146
		24/01/2019	Final	1.766	1.738	1.851
	4 Grava, Piedra Volcánica, Arena	21/01/2019	Inicio	3.231	3.175	3.146
		24/01/2019	Final	1.485	1.541	1.456
SOLO ESPECIE	5 EV	21/01/2019	Inicio	3.146	3.118	3.146
		24/01/2019	Final	2.865	2.780	2.808

Se conoce que los valores obtenidos de absorbancias finales en el cuadro 3.1, son únicamente de ibuprofeno, ya que se realizó adicionalmente una prueba para determinar si ambos lechos generaban interferencias las cuales pudieran registrar señales significativas de absorbancias a los 223 nm, obteniendo los resultados detallados en el cuadro 3.3. Con esto, se comprobó que efectivamente las absorbancias obtenidas al finalizar la experimentación solo correspondieron al ibuprofeno presente en la muestra.

Cuadro 3.3 Absorbancias de lechos sin ibuprofeno

DISEÑO	ABSORBANCIAS
3	
Grava, Piedra Chispa, Arena	0.003
4	
Grava, Piedra Volcánica, Arena	0.001

En cuadro 3.2, se puede observar que en cada experimentación se inició con una concentración aproximada de 3 mg/L, pudiendo destacar que en todos los diseños implementados efectivamente hubo una clara disminución en la concentración final. Es importante resaltar que los resultados en los 3 ensayos realizados tienen fluctuaciones ya que, a pesar de que fueron constituidos bajo los mismos parámetros y fueron semejantes en apariencia, no se logró que las 3 experimentaciones fueran exactamente iguales, considerando que en cada caso no se tenía la misma cantidad de lechos, porque el mismo tamaño de grava no fue exactamente el mismo, y es por lo cual, los resultados pudieron llegar a ser diferentes en cada ensayo.

Además, la masa de las raíces de las plantas en cada experimentación no fue la misma a pesar de que se procuró mantener un peso relativo de 25-30 g, por ende, la cantidad de materia orgánica de las raíces en cada sistema fue diferente, lo cual también pudo influir en la remoción del ibuprofeno. Por esto, a los resultados de absorbancias de cada diseño se les calculó la desviación estándar, y al realizar esto se comprobó que la diferencia entre cada ensayo no era significativa ya que los valores de desviación obtenidos fueron menores a 0.01 (ver apéndice E), de modo que se pudo saber que los ensayos no tenían diferencia relevante entre ellos.

A continuación, se detallarán los porcentajes de remoción obtenidos en cada diseño.

Cuadro 3.4 Remoción de ibuprofeno

DISEÑO		Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 3	Promedio
LECHOS + ESPECIE	1 Grava, Piedra Chispa, Arena + EV	61.82%	63.81%	66.84%	64.16%
	2 Grava, Piedra Volcánica, Arena + EV	69.92%	77.12%	72.93%	73.32%
SOLO LECHOS	3 Grava, Piedra Chispa, Arena	43.36%	45.25%	41.18%	43.27%
	4 Grava, Piedra Volcánica, Arena	54.05%	51.46%	53.72%	53.08%
SOLO ESPECIE	5 EV	8.95%	10.84%	10.74%	10.18%

En el cuadro 3.3, se puede apreciar que los porcentajes de remoción del fármaco son rangos moderados de eliminación que van del 40-75%, así mismo se puede notar que en presencia de la especie vegetal hay un aumento en el porcentaje de remoción. El diseño que tiene mayor rango eliminación es el diseño 2, en el cual se utilizó piedra volcánica con especie vegetal, con un promedio de remoción del 73.32%.

Muchos autores han atribuido el efecto mejorado de la remoción de los contaminantes emergentes debido al oxígeno introducido en los humedales construidos por la presencia de las especies vegetales [48], [38]. En un estudio llevado a cabo por Zhang, et al., en 2012 refleja rangos de remoción de ibuprofeno de 80-83% para una experimentación batch con 4 días de TRH en presencia de especie vegetal (*Typha Angustifolia*) y de 60% para lechos sin especie vegetal, bajo las mismas condiciones. Debido a que los parámetros de diseño implementados en el estudio al que se hace mención fueron diferentes a los aplicados en este proyecto los valores de remoción varían, pudiendo destacar que si se obtuvieron porcentajes muy aproximados en comparación con los reportados en la literatura.

Mediante la última experimentación realizada, se logró comprobar que la especie vegetal seleccionada (*Chrysopogon zizanioides*) si permitió aumentar la remoción del fármaco, y que aproximadamente su capacidad de remover ibuprofeno es del 10.18% en las

condiciones de operación establecidas. Dado que el TRH considerado para esta experimentación también fue de 3 días, pudo ser un factor que afectó el porcentaje obtenido, ya que se conoce por estudios previos que hay una mayor probabilidad de remoción de fármaco a mayor TRH [41], es por esto que si se establecen mayores tiempos o se los varían se podría llegar a determinar si efectivamente el porcentaje de remoción tiene una relación directamente proporcional con el tiempo de retención.

3.2 Comparación entre los diseños implementados

En esta sección se compararán los resultados obtenidos en los diseños que operaron con los mismos lechos plantados y sin plantar, es decir, el diseño 1-3 y el diseño 2-4 para así poder determinar que diseño implementado favoreció a la remoción de ibuprofeno.

Entre el diseño 1-3 como se puede ver en la figura 3.1, los porcentajes de remoción fueron de 64.16% y 43.27% siendo el diseño 1 el plantado, mediante lo cual se pudo aseverar que la planta efectivamente si generó un aporte en la remoción del contaminante emergente, del 20.89%. Con lo que respecta al lecho implementado en esta experimentación se tiene un porcentaje bajo para remoción de ibuprofeno, lo cual se pudo deber a la porosidad del lecho y su capacidad de adsorción.

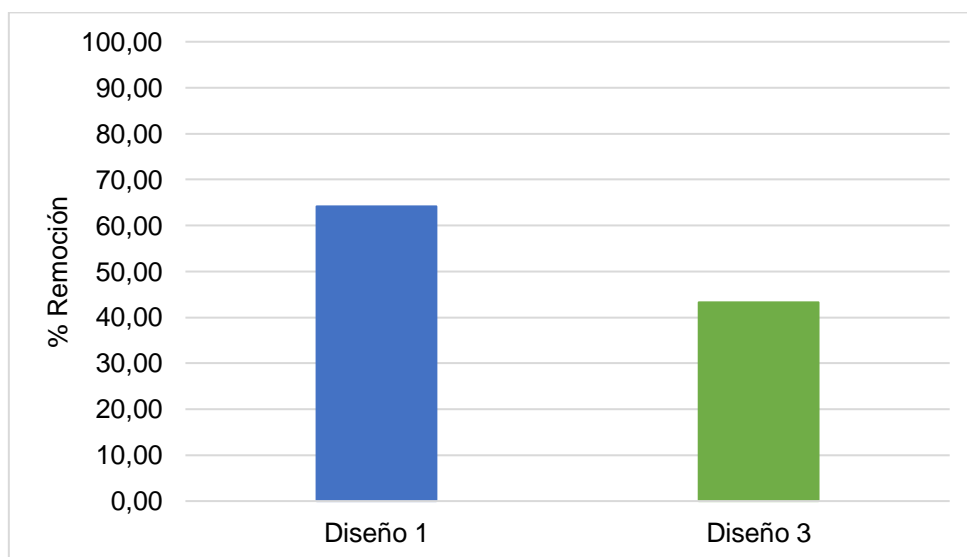


Figura 3.1 Porcentajes de remoción diseños 1 y 3

Entre el diseño 2-4 los porcentajes de remoción como se muestran en la figura 3.2 fueron de 73.32% y 53.08%, nuevamente teniendo un mayor valor de remoción en el diseño 2 que se utilizó especie vegetal. Habiendo entre ambos diseños una diferencia del 20.24%,

el cual se lo atribuye principalmente a la presencia de la planta en el sistema. Con referencia a la remoción obtenida del lecho, se puede señalar que el porcentaje es mayor con esta piedra ya que su porosidad fue superior (ver apéndice C) en comparación con la utilizada en los diseños anteriores, y por eso que estas experimentaciones obtuvieron valores más altos de eliminación del ibuprofeno.

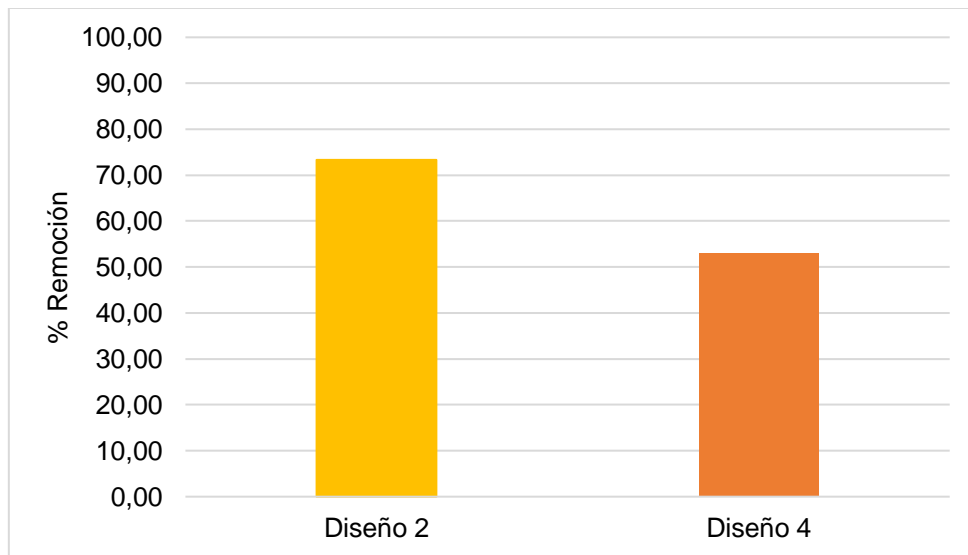


Figura 3.2 Porcentajes de remoción diseños 2 y 4

De los resultados obtenidos en cada diseño, se puede inferir que una de las razones por la cual los resultados de remociones en los diseños sin plantar fueron bajos es por la alta afinidad que tiene el ibuprofeno a la materia orgánica debido a su alto coeficiente de partición octanol-agua ($\log k_{ow} = 3.97$), y es por lo cual el ibuprofeno se removió en menor cantidad en el diseño 3 y 4, sin especie vegetal, porque no hay materia orgánica proporcionada por las plantas [28].

3.3 Resultados de los parámetros físicos

Las mediciones de los parámetros realizados en estos 5 diseños fueron por triplicado, y se los tomó tanto para el inicio como el final de cada ensayo, cuyos valores se encuentran tabulados en el apéndice E.

3.3.1 Conductividad

La conductividad al ser una medida que permite ver la capacidad de una solución al paso de la corriente eléctrica puede llegar a asociar la cantidad de sólidos totales disueltos y

los iones presentes en el medio [49]. Para este parámetro, se logró ver un claro aumento en la conductividad final en 4 de los diseños implementados, tal como se muestra en la figura 3.3.

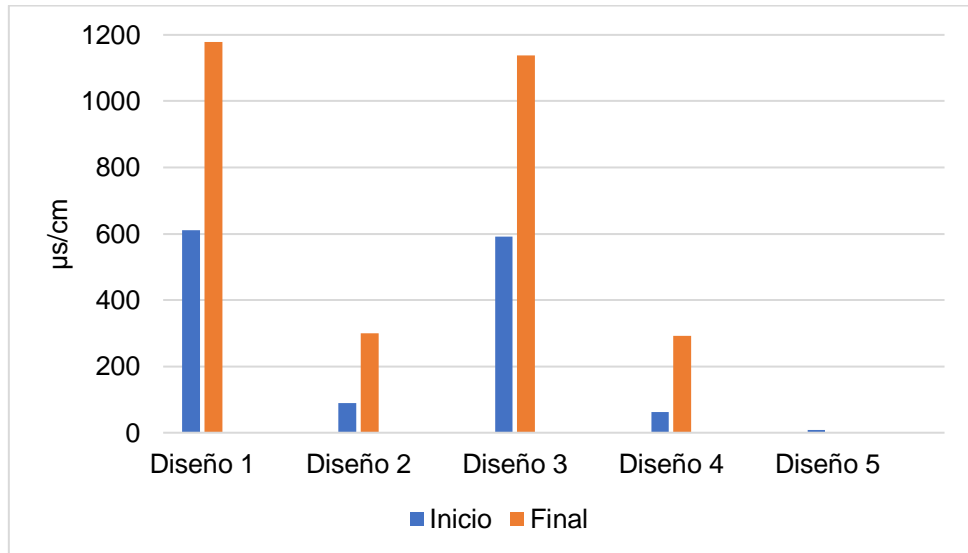


Figura 3.3 Conductividad medida en las muestras

Se logró identificar que los valores de conductividad de los diseños 1 y 3 fueron los que aumentaron significativamente debido a la naturaleza del lecho empleado en los mismos, puesto que hay más cantidad de iones y sólidos disueltos por el desprendimiento de sales propias del material (piedra chispa) ocasionando que este parámetro aumentara en ambos diseños.

El diseño 3 es el que presenta un mayor valor de conductividad en la salida, siendo este de 1178.33 $\mu\text{s/cm}$, de dicho diseño se obtuvo el menor valor de remoción de 52.09%. En contraste el diseño 2, tuvo un valor de conductividad de 292.33 $\mu\text{s/cm}$, con una remoción del 72.18%. Dados estos valores, una mayor conductividad afecta significativamente el porcentaje de remoción del fármaco, debido a que, al existir una mayor cantidad de iones disueltos en el medio, la absorción de contaminante se ve afectada [11].

3.3.2 Salinidad

Los resultados de este parámetro se observan en la figura 3.2, en la cual hay una tendencia creciente del valor final de salinidad en todos los diseños a excepción del 5, donde no se empleó ningún lecho solamente se colocó a la especie vegetal en contacto directo con la solución acuosa. En los diseños 1 y 3, en los que se utilizó piedra chispa

(¾) se logró ver un aumento en la salinidad final de aproximadamente 4 veces la inicial. Los valores obtenidos para estos diseños tanto iniciales y finales fueron los siguientes (0.13-0.10)% y (0.55-0.58)% respectivamente (ver apéndice E).

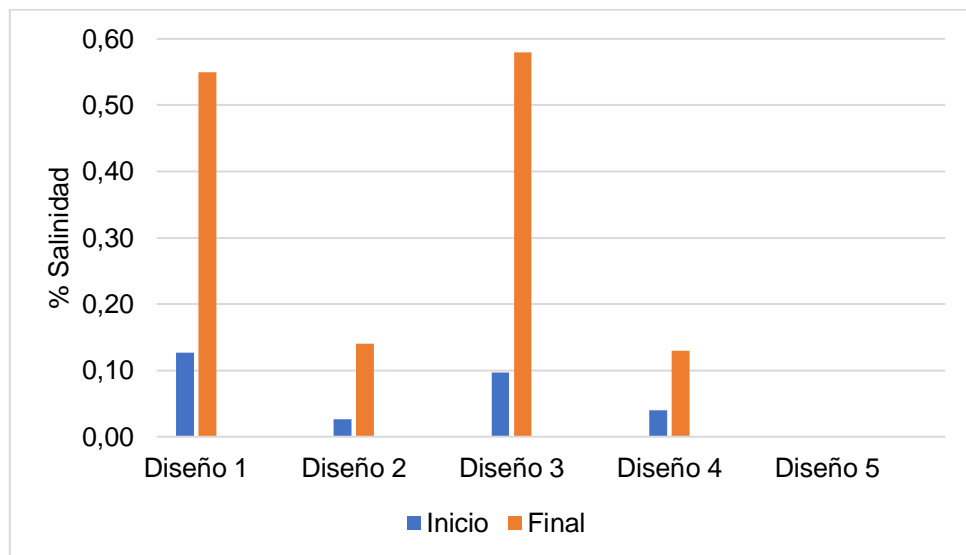


Figura 3.4 Porcentaje de salinidad medido en las muestras

Por otro lado, los diseños 2 y 4 en los cuales se utilizó piedra volcánica los valores finales son aproximadamente 3 veces los iniciales, siendo estos (0.03-0.04)% y (0.14-0.13)% respectivamente. La salinidad permite medir la cantidad de sales disueltas en una solución [49] y su aumento ocurrió principalmente por la naturaleza y tipo de material implementado; debido a que al pasar el tiempo y como la solución estuvo en contacto continuo con el lecho generó mayor desprendimiento de sólidos, y al operar en modo batch fomentó a que en el medio se llegaran a acumular más sales. Pudiendo así determinar que, a mayor cantidad de sales disueltas en la solución, el porcentaje de remoción disminuye.

3.3.3 Oxígeno Disuelto

Como se muestra en la figura 3.3, los diseños 1 y 3 en los que se utilizó el mismo tipo de lecho, piedra chispa (¾) presentaron valores finales de OD de 2.45 y 1.90, los cuales representan una disminución del 69% y 75% de oxígeno con respecto a sus valores iniciales.

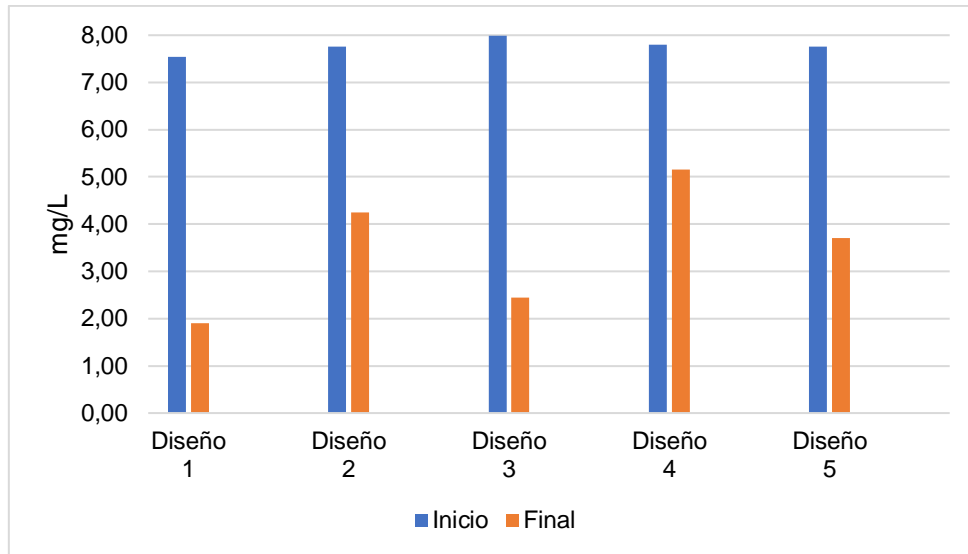


Figura 3.5 Concentración de oxígeno disuelto medido en las muestras

Los diseños 2 y 4 en los que se empleó piedra volcánica tuvieron valores finales de OD de 5.16 y 4.25 que representan una disminución del 45% y 34% de sus valores iniciales. Este fenómeno presentado se debe principalmente a la difusión de oxígeno que existe en el medio, la cual va desde el agua hasta el aire. Es por lo que a medida que transcurre el tiempo se pierde la concentración inicial de oxígeno. Así mismo debido a que el tipo de operación implementada fue batch, no se generó ningún tipo de movimiento o turbulencia, por lo cual no aumentó la concentración final de oxígeno disuelto [50].

Según estudios llevados a cabo se ha logrado determinar qué factores como temperatura, salinidad y presión son inversamente proporcionales a la concentración de oxígeno en el medio [51]. En las experimentaciones realizadas esto se cumple, dado el caso puntual de que al aumentar el porcentaje de salinidad el contenido de oxígeno disminuye.

A pesar de que en estudios realizados se ha logrado determinar que las plantas pueden generar un aporte de oxígeno disuelto [51], [48], [38] en estas experimentaciones no se pudo comprobar esto ya que no se puede ver un aporte significativo de oxígeno entre los diseños (1-2) que constan con especie vegetal de los diseños (3-4) que carecen de ella. Esto pudo deberse al consumo de oxígeno para los procesos aerobios dentro de los humedales, bajas transferencias de oxígeno por parte de la especie vegetal, y la dificultad en la transferencia de oxígeno a lo largo de la profundidad del lecho [38].

3.3.4 Potencial de Hidrógeno

De los valores obtenidos de pH, no se puede ver una diferencia significativa con respecto a los datos iniciales y finales (ver figura 3.4). Estos valores se encuentran en un rango de 7-8, pudiendo resaltar que a medida que se disminuyó el pH aumentó la remoción del contaminante por la misma naturaleza del ibuprofeno, ya que el descenso de pH favorece a la desprotonación del fármaco el cual pasa de un estado neutro a un estado cargado [52], aumentado así la solubilidad del compuesto a través de todo el lecho.

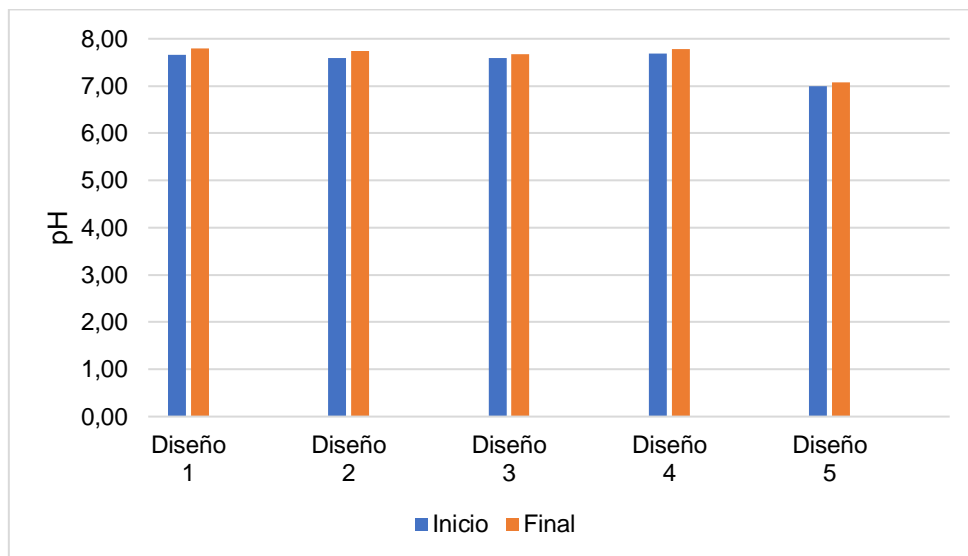


Figura 3.6 Potencial de hidrógeno medido en las muestras

Por medio de este parámetro, que indica el grado de alcalinidad o acidez de un medio o una solución [49], se logró ver que las soluciones aumentaron su pH, volviéndose más alcalinas. En un estudio realizado por Pasántez en 2017 demostró que a pH ácidos la remoción del ibuprofeno aumenta, debido a que este fármaco presenta un valor de pKa de 5.3 [52].

3.3.5 Temperatura

Las temperaturas como se observan en la figura 3.5 se encuentran en un rango de 24°C a 27°C. Con respecto al diseño 1 y 3 en los cuales se usó el mismo lecho, las temperaturas iniciales y finales fueron (26.37-25.03)°C y de (25.48-24.87)°C, con lo cual se puede ver una disminución de temperatura. Para estos diseños los porcentajes de remoción fueron de 64.16 y 43.37 respectivamente.

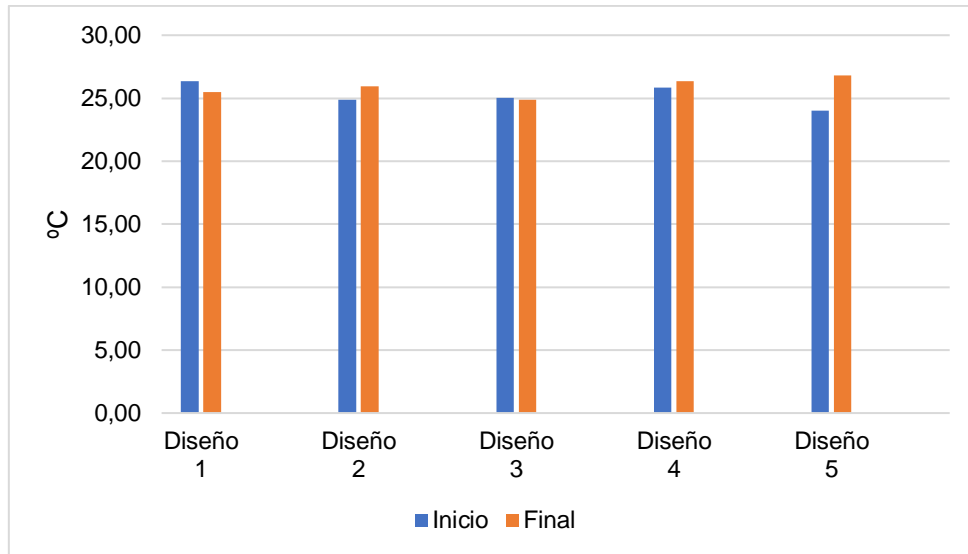


Figura 3.7 Temperatura medida en las muestras

En el diseño 2 y 4 las temperaturas iniciales y finales fueron de (24.87-25.87)°C y (25.97-26.33)°C, por otro lado, se logró ver un aumento de la temperatura de un grado y medio grado respetivamente, en estos diseños los porcentajes de remoción fueron de 73.32 y 53.08. En investigaciones realizadas por Marín Pasántez en 2017, se puede ver que hay un mayor porcentaje de remoción de este mismo fármaco para rangos de temperaturas de 30°C al 33°C.

3.4 Análisis de costos

En el cuadro 3.5 se muestran los costos de algunas de las tecnologías convencionales que se utilizan para la remoción de contaminantes emergentes, así mismo se detallan los precios de los equipos y la capacidad de cada unidad, donde los costos de adquisición van desde los \$1.000 hasta los \$200.000, tomando en consideración que no se contemplan los costos de instalación, puesta en marcha y mantenimiento que estas unidades llegan a generar [53].

El costo de fitorremediación es relativamente bajo comparado en una escala monetaria versus las tecnologías convencionales, con un aproximado de \$1.000. En un estudio llevado a cabo por Adrián Rodríguez de la Torre, el costo de inversión para la construcción de un humedal artificial para tratamiento de aguas fue de \$4670/año, para una población de 100 habitantes, lo cual es una alternativa rentable en comparación con los procesos convencionales [54].

Cuadro 3.5 Costos de tecnologías de remoción de CE (Uyesugi & Kovalick, 2006) (M. Rodríguez, 2016)

TECNOLOGÍA	DESCRIPCIÓN	COSTO DE EQUIPOS	ESCALA MONETARIA
ADSORCIÓN CON CARBONO	Los contaminantes se eliminan por adsorción física sobre los granos de carbón activado.	Va desde \$1.000 para una unidad de 2.8 m ³ /h y \$40.000 para una unidad de 196 m ³ /h. El costo del carbono es de \$2 a \$3 por libra	MEDIA
OXIDACIÓN CON CATALIZADORES	Reacciones de oxidación y la adición de un catalizador acelera la velocidad de degradación de un compuesto.	Va desde \$25.000 a \$ 200.000	ALTA
SEPARACIÓN DE MEMBRANA	Los sistemas separación por membrana trabajan a una alta presión para tratar los flujos de alimentación que contienen concentraciones diluidas de contaminantes.	El costo depende de la capacidad a tratar van desde \$6.000 a \$20.000 sin incluir el reemplazo de filtros	MEDIA
OXIDACIÓN ULTRAVIOLETA (UV)	La oxidación UV es un proceso que oxida los componentes orgánicos de las aguas residuales mediante la adición de oxidantes fuertes y la irradiación con luz UV.	Están entre \$0.03 y \$3.00 por 1.000 litros	ALTA
BIOREACTORES	Los biorreactores eliminan contaminantes en el agua con microorganismos que degradan aeróbicamente la materia orgánica produciendo CO ₂ y H ₂ O.	Va desde \$80.000 a \$85.000	ALTA
HUMEDALES ARTIFICIALES	Ecosistema compuesto de agua, sustrato saturado, vegetación y microorganismos, capas de remover varios tipos de contaminantes.	Los costos para remoción de contaminantes de una PTAR para curtiembres va de los \$16.000 en adelante, mientras el costo de la fitorremediación es aproximadamente de \$1.000	BAJA

En este proyecto por cada estación experimental construida se gastó un valor de \$47 considerando el precio de la estructura, tubería de drenaje y lechos empleados para la remoción de ibuprofeno. En el cuadro 3.6 se detalla el precio de cada material empleado para el proyecto.

Cuadro 3.6 Costos de inversión del humedal implementado en el proyecto

Material	Cantidad	\$
Bandejas de polipropileno	3	60.00
Tubería de drenaje	3	33.00
Piedra volcánica (sacos)	15	15.00
Piedra chispa ¾ (sacos)	9	13.50
Arena de río (sacos)	6	9.00
Grava (sacos)	8	10.00
Total		140.50

CAPÍTULO 4

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1 Conclusiones

El porcentaje de remoción de ibuprofeno se vio claramente afectado al variar los parámetros de diseño que fueron el tipo de lecho y la presencia de especie vegetal. Obteniéndose que hubo mayor remoción en los diseños plantados, con valores de 64.16% al usar piedra chispa y 73.32% al usar piedra volcánica; con lo cual la diferencia se atribuye principalmente a la capacidad de absorción del lecho.

La presencia de la especie vegetal aumentó significativamente el porcentaje de remoción del fármaco en los diseños 1 y 2 en aproximadamente un 20.57%. Mientras que en el diseño 5, el cual solo se colocó a la especie en contacto directo con la solución acuosa se obtuvo un 10.18% de remoción, por lo que la interacción entre la planta y los lechos bajo estos parámetros, permitieron mayor remoción de ibuprofeno que solo al usar la planta.

El tiempo de retención calculado teóricamente en la experimentación (3 días), el modo de operación batch, así como las condiciones ambientales permitieron que los rangos de remoción del ibuprofeno en los humedales fueran valores entre 40 al 75%, dado que en el diseño 3 y 4 no se lograron tener remociones mayores al 60% se puede decir que esto ocurrió por el corto periodo de calculado, ya que en estudios [41] se atribuye una mejoría en el porcentaje de remoción al aumentar el TRH en la experimentación.

En el presente trabajo se observó que el porcentaje de remoción del ibuprofeno tiene una relación inversamente proporcional con la salinidad y conductividad, debido a que a mayor cantidad de sales disueltas en el medio menor es la absorción del contaminante. Esto se pudo observar en los valores de remoción de los diseños 3 y 4 en los cuales se obtuvo los valores más altos de estos parámetros y más bajos de remoción de ibuprofeno de 44.27 y 53.08%, respectivamente.

El diseño que en este proyecto integrador fue el más efectivo en términos de remoción de ibuprofeno, fue el diseño 2 en el que utilizó grava, piedra volcánica y arena de río en presencia de la especie vegetal *Chrysopogon zizanioides*, con un 73.32% y el diseño menos efectivo fue el diseño 3 en el que se usó grava, piedra chispa $\frac{3}{4}$ y arena de río con un 43.27%.

4.2 Recomendaciones

Debido a que el tiempo de retención y el modo de operación del diseño afectan de manera significativa en el porcentaje de remoción del ibuprofeno [41], sería de suma importancia para futuras investigaciones variar dichos parámetros y ver como al modificarlos la remoción de ibuprofeno aumenta o disminuye, pudiendo identificar cuál de ellos influye en mayor proporción.

Para poder hacer una estimación de cuanto ibuprofeno se está removiendo por unidad de longitud en los humedales artificiales, se sugiere realizar un tomador de muestras a los $\frac{1}{3}$ y $\frac{2}{3}$ de la longitud horizontal de la estructura [55], y así se obtendrían datos de concentraciones a esas distancias y se podría llegar proyectar a mayor escala cuanto se lograría remover si se desea aumentar el tamaño del humedal por unidad de longitud.

Dado que en investigaciones previas se ha demostrado que la presencia de microorganismos desempeña un papel central en la degradación de contaminantes orgánicos [41], se sugiere para futuras investigaciones realizar un conteo de heterótrofos para así llegar a determinar si el aumento de estos favorece o no a la remoción del ibuprofeno.

Utilizar como prueba adicional de cuantificación de ibuprofeno la cromatografía líquida (HPLC) debido a que este ensayo es más selectivo en comparación con la espectrofotometría UV-Vis [56], de tal forma que se podrían tener 2 métodos de cuantificación y así se podría tener mayor confiabilidad de los resultados obtenidos.

Realizar un pretratamiento y caracterización de manera conjunta a todos los lechos, ya que de esa forma se puede asegurar que todo el lote adquirido tenga características físicas similares para emplearse en la experimentación, y poder reducir cualquier error presente en los ensayos.

Se recomienda tomar una mayor cantidad de datos para realizar un análisis estadístico a detalle tal como la prueba de normalidad, para luego poder realizar una prueba de comparación de medias de los porcentajes de remoción de ibuprofeno y saber de forma estadística que diseño fue el más efectivo.

Para poder evaluar los humedales de mejor forma y obtener resultados más cercanos a la realidad, se recomienda continuar con la investigación y en un mediano plazo ponerlo a prueba con agua procedente de una PTAR, para así lograr incluir otras variables y componentes que se encuentran presentes en dichos efluentes, y tener conocimiento de cuáles son las concentraciones reales de ibuprofeno y otros CEs.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] H. Miraji, O. Othman, F. Ngassapa y E. Mureithi, «Research Trends in Emerging Contaminants on the Aquatic Environments of Tanzania,» *Scientifica*, vol. 2016, pp. 1-6, 2016.
- [2] J. R. White, M. A. Belmont y C. D. Metcalfe, «Pharmaceutical Compounds in Wastewater: Wetland Treatment as a Potential Solution,» *The Scientific World Journal*, vol. 6, pp. 1731-1736, 2006.
- [3] Y. Li, G. Zhu, W. J. Ng y S. K. Tan, «A review on removing pharmaceutical contaminants from wastewater by constructed wetlands: Design, performance and mechanism,» *Science of the Total Environment*, Vols. %1 de %2468-469, pp. 908-932, 2014.
- [4] A. Granda, «Residuos de fármacos se hallaron en tres caudales que cruzan Quito,» *El Comercio*, 18 Noviembre 2014.
- [5] A. Voloshenko-Rossin, G. Gasser, K. Cohen, J. Gun, L. Cumbal-Flores, W. Parra-Morales, F. Sarabia, F. Ojeda y O. Lev, «Emerging pollutants in the Esmeraldas watershed in Ecuador: discharge and attenuation of emerging organic pollutants along the San Pedro–Guayllabamba–Esmeraldas rivers,» *Environmental Science: Processes & Impacts*, vol. 17, nº 1, pp. 41-53, 2015.
- [6] N. Lindqvist, T. Tuhkanen y L. Kronberg, «Occurrence of acidic pharmaceuticals in raw and treated sewages and in receiving waters,» *Water Research*, vol. 39, nº 11, pp. 2219-2228, 2005.
- [7] Diario El Universo, «Los 23 fármacos más vendidos están en la mira de restricciones,» *Economía*, 20 Diciembre 2010.
- [8] D. Ashton, M. Hilton y K. Thomas, «Investigating the environmental transport of human pharmaceuticals to streams in the United Kingdom,» *Science of the Total Environment*, vol. 333, nº 1-3, pp. 167-184, 2004.
- [9] M. Carballa, F. Omil, J. Lema, M. Llompарт, C. García-Jares, I. Rodríguez, M. Gómez y T. Ternes, «Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant,» *Water Research*, vol. 38, nº 12, pp. 2918-2926, 2004.

- [10] C. García-Gómez, P. Gortáres-Moroyoqui y P. Drogui, «Contaminantes emergentes: efectos y tratamientos de remoción,» *Química Viva*, vol. 10, nº 2, pp. 96-105, 2010.
- [11] D. Q. Zhang, J. Luo, Z. M. P. Lee, R. M. Gersberg, Y. Liu, S. K. Tan y W. J. Ng, «Ibuprofen removal in horizontal subsurface flow constructed wetlands: treatment performance and fungal community dynamics,» *Environmental Technology*, vol. 37, nº 12, pp. 1467-1479, 2016.
- [12] G. Arye, I. Dror y B. Berkowitz, «Fate and transport of carbamazepine in soil aquifer treatment (SAT) infiltration basin soils,» *Chemosphere*, vol. 82, nº 2, pp. 244-252, 2011.
- [13] B. Petrie, R. Barden y B. Kasprzyk-Hordern, «A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring,» *Water Research*, vol. 72, pp. 3-27, 2015.
- [14] B. K. González-Pérez, S. Sarma y S. Nandini, «Effects of selected pharmaceuticals (ibuprofen and amoxicillin) on the demography of *Brachionus calyciflorus* and *Brachionus havanaensis* (Rotifera),» *The Egyptian Journal of Aquatic Research*, vol. 42, nº 3, pp. 341-347, 2016.
- [15] J. Corcoran, M. Winter y C. R. Tyler, «Pharmaceuticals in the aquatic environment: A critical review of the evidence for health effects in fish,» *Critical Reviews in Toxicology*, vol. 40, nº 4, pp. 287-304, 2010.
- [16] M. Bedner y W. A. MacCrehan, «Transformation of Acetaminophen by Chlorination Produces the Toxicants 1,4-Benzoquinone and N-Acetyl-p-benzoquinone Imine,» *Environmental Science & Technology*, vol. 40, nº 2, pp. 516-522, 2006.
- [17] G. Lofrano, *Emerging Compounds Removal from Wastewater*, Dordrecht: Springer Netherlands, 2012.
- [18] M. C. Ncibi, B. Mahjoub, O. Mahjoub y M. Sillanpää, «Remediation of Emerging Pollutants in Contaminated Wastewater and Aquatic Environments: Biomass-Based Technologies,» *CLEAN - Soil, Air, Water*, vol. 45, nº 5, p. 1700101, 2017.
- [19] D. Tsao, «Overview of Phytotechnologies,» *Phytoremediation*, vol. 78, pp. 1-50, 2003.
- [20] N. Gujarathi, B. Haney y J. Linden, «Phytoremediation Potential of *Myriophyllum aquaticum* and *Pistia stratiotes* to Modify Antibiotic Growth Promoters, Tetracycline, and Oxytetracycline, in Aqueous Wastewater Systems,» *International Journal of Phytoremediation*, vol. 7, nº 2, pp. 99-112, 2005.

- [21] J. Kotyza, P. Soudek, Z. Kafka y T. Vaněk, «Phytoremediation of Pharmaceuticals—Preliminary Study,» *International Journal of Phytoremediation*, vol. 12, nº 3, pp. 306-316, 2010.
- [22] J. García, D. P. L. Rousseau, J. Morató, E. Lesage, V. Matamoros y J. M. Bayona, «Contaminant Removal Processes in Subsurface-Flow Constructed Wetlands: A Review,» *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, vol. 40, nº 7, pp. 561-661, 2010.
- [23] M. Petrovic, S. Sabater, A. Elosegi y D. Barceló, *Emerging contaminants in river ecosystems*, Cham: Springer, 2016.
- [24] R. Marín Galvín, «Contaminación emergente: sustancias prioritarias y preferentes, productos farmacéuticos, drogas de abuso, disruptores endocrinos, microplásticos y patógenos emergentes,» TecnoAgua, Córdoba, 2017.
- [25] K. Sharma y G. Kaushik, «NSAIDS in the Environment: From Emerging Problem to Green Solution,» *Annals of Pharmacology and Pharmaceutics*, vol. 2, nº 14, pp. 1-3, 2017.
- [26] L. J. Silva, C. M. Lino, L. M. Meisel y A. Pena, «Selective serotonin re-uptake inhibitors (SSRIs) in the aquatic environment: An ecopharmacovigilance approach,» *Science of the Total Environment*, vol. 437, pp. 185-195, 2012.
- [27] B. Berglund, G. A. Khan, S. E. Weisner, P. M. Ehde, J. Fick y P. E. Lindgren, «Efficient removal of antibiotics in surface-flow constructed wetlands, with no observed impact on antibiotic resistance genes,» *Science of The Total Environment*, Vols. %1 de %2476-477, pp. 29-37, 2014.
- [28] A. A. Pérez Ruiz, A. M. López Mantecón y I. B. Grau León, «Antiinflamatorios no esteroideos (AINES): Consideraciones para su uso estomatológico,» *Revista Cubana de Estomatología*, vol. 39, nº 2, pp. 119-138, 2002.
- [29] E. Alhava, «Reported Adverse Drug Reactions and Consumption of Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs,» *Pharmacology & Toxicology*, vol. 75, nº 3, pp. 37-43, 1994.
- [30] G. Aguirre-Martínez, T. Del Valls y M. Martín-Díaz, «Identification of biomarkers responsive to chronic exposure to pharmaceuticals in target tissues of *Carcinus maenas*,» *Marine Environmental Research*, Vols. %1 de %287-88, nº 2, pp. 1-11, 2013.
- [31] A. Kirakosyan y P. Kaufman, *Recent advances in plant biotechnology*, Dordrecht: Springer, 2009.

- [32] P. Nanda-Kumar, V. Dushenkov, H. Motto y I. Raskin, «Phytoextraction: The use of plants to remove heavy metals from soils,» *Environmental Science & Technology*, vol. 29, nº 5, pp. 1232-1238, 1995.
- [33] R. H. Kadlec, R. L. Knight, J. Vymazal, H. Brix, P. Cooper y R. Haberl, *Constructed Wetlands for Pollution Control. Processes, Performance, Design and Operation*, Londres: IWA Publishing, 2000.
- [34] R. H. Kadlec y S. D. Wallace, *Treatment Wetlands*, Boca Raton: CRC Press, 2009.
- [35] USEPA, «Wastewater Technology Fact Sheet Wetlands: Subsurface Flow,» Washington D.C., 2000.
- [36] V. Matamoros y J. Bayona, «Elimination of Pharmaceuticals and Personal Care Products in Subsurface Flow Constructed Wetlands,» *Environmental Science & Technology*, vol. 40, nº 18, pp. 5811-5816, 2006.
- [37] F. Sharif, «Arizona State University,» Diciembre 2013. [En línea]. Available: https://repository.asu.edu/attachments/125766/content/Sharif_asu_0010E_13303.pdf. [Último acceso: 4 Diciembre 2018].
- [38] M. Hijosa-Valsero, V. Matamoros, J. Martín-Villacorta, E. Bécares y J. M. Bayona, «Assessment of full-scale natural systems for the removal of PPCPs from wastewater in small communities,» *Water Research*, vol. 44, nº 5, pp. 1429-1439, 2010.
- [39] C. Girardi, K. M. Nowak, O. Carranza-Diaz, B. Lewkow, A. Miltner, M. Gehre, A. Schäffer y M. Kästner, «Microbial degradation of the pharmaceutical ibuprofen and the herbicide 2,4-D in water and soil — Use and limits of data obtained from aqueous systems for predicting their fate in soil,» *Science of The Total Environment*, vol. 444, nº 32-42, 2013.
- [40] D. Zhang, R. M. Gersberg, W. J. Ng y S. K. Tan, «Removal of pharmaceuticals and personal care products in aquatic plant-based systems: A review,» *Environmental Pollution*, vol. 184, pp. 620-639, 2014.
- [41] D. Q. Zhang, R. M. Gesberg, T. Hua, J. Zhu, A. T. Nguyen, W. K. Law, W. J. Ng y S. K. Tan, «Effect of Feeding Strategies on Pharmaceutical Removal by Subsurface Flow Constructed Wetlands,» *Journal of Environmental Quality*, vol. 41, nº 5, p. 1674, 2012.
- [42] USEPA, «Guía para el diseño y construcción de un humedal construido con flujos subsuperficiales,» Texas, 1993.

- [43] G. Pérez Reyes, S. Enciso Sáenz, M. Cid del Prado y J. H. Castañón Gonzalez, *Diseño Hidraulico de un Humedal Artificial a nivel Laboratorio*, Tuxtla Gutiérrez, 2018.
- [44] K. Bwire, K. Njau y R. Minja, «Use of vetiver grass constructed wetland for treatment of leachate,» *Water Science and Technology*, vol. 63, nº 5, pp. 924-930, 2011.
- [45] Z. Zhou y J. Q. Jiang, «Detection of ibuprofen and ciprofloxacin by solid-phase extraction and UV/Vis spectroscopy,» *Journal of Applied Spectroscopy*, vol. 79, nº 3, pp. 459-464, 2012.
- [46] M. Pooja, M. R. Priya, S. Ajay y M. S.C., «Spectroscopic estimation of ibuprofen bulk drug sample using hydrotropic solubilization technique,» *World Journal of Pharmaceutical Research*, vol. 3, nº 2, pp. 2031-2039, 2013.
- [47] W. S. Hassan, «Determination of Ibuprofen and Paracetamol in Binary Mixture Using Chemometric-Assisted Spectrophotometric Methods,» *American Journal of Applied Sciences*, vol. 5, nº 8, pp. 1005-1012, 2008.
- [48] V. Matamoros, J. García y J. M. Bayona, «Behavior of Selected Pharmaceuticals in Subsurface Flow Constructed Wetlands: A Pilot-Scale Study,» *Environmental Science & Technology*, vol. 39, nº 14, pp. 5449-5454, 2005.
- [49] C. A. Severiche Sierra, M. E. Castillo Bertel y R. L. Acevedo Barrios, «Manual de Métodos Analíticos para la Determinación de Parámetros Fisicoquímicos Básicos,» Colombia , 2013.
- [50] J. Bethancur, «Análisis y Tratamiento de Aguas,» 10 Mayo 2015. [En línea]. Available: <http://tramientojosabeth.blogspot.com/2015/05/oxigeno-disuelto.html>.
- [51] CIMCOOL, «Porque es importante el oxígeno disuelto,» Milacron Mexicana Sales, S.A, México, 2004.
- [52] D. G. M. Pasántez, «Evaluación de la Remoción del Ibuprofeno mediante biosorción en tallos de Rosas y poros de café,» Severte S.A, Cuenca, 2017.
- [53] D. Uyesugi y W. Kovalick, «Remediation technologies screening matrix and reference guide,» 26 Octubre 2006. [En línea]. Available: <https://apps.dtic.mil/dtic/tr/fulltext/u2/a439505.pdf>. [Último acceso: 24 Enero 2019].
- [54] A. De La Torre, *Diseño de un humedal artificial para el Municipio Arcos de las Salinas (TERUEL)*, Valencia, 2017.

- [55] Y. Li, J. Zhang, G. Zhu, Y. Liu, B. Wu, W. J. Ng, A. Appan y S. K. Tan, «Phytoextraction, phytotransformation and rhizodegradation of ibuprofen associated with *Typha angustifolia* in a horizontal subsurface flow constructed wetland,» *Water Research*, vol. 102, pp. 294-304, 2016.
- [56] D. A. Skoog, Química analítica, México: McGraw-Hill, 2002.
- [57] I. Al-Baldawi, S. Abdullah, N. Anuar y I. Mushrifah, «Bioaugmentation for the enhancement of hydrocarbon phytoremediation by rhizobacteria consortium in pilot horizontal subsurface flow constructed wetlands,» *International Journal of Environmental Science and Technology*, vol. 14, nº 1, pp. 75-84, 2016.
- [58] M. Braeckevelt, G. Mirschel, A. Wiessner, M. Rueckert, N. Reiche, C. Vogt, A. Schultz, H. Paschke, P. Kusch y M. Kaestner, «Treatment of chlorobenzene-contaminated groundwater in a pilot-scale constructed wetland,» *Ecological Engineering*, vol. 33, nº 1, pp. 45-53, 2008.
- [59] D. Calderón-Preciado, C. Jiménez-Cartagena, V. Matamoros y J. Bayona, «Screening of 47 organic microcontaminants in agricultural irrigation waters and their soil loading,» *Water Research*, vol. 45, nº 1, pp. 221-231, 2011.
- [60] P. Carvalho, M. Basto y C. Almeida, «Potential of *Phragmites australis* for the removal of veterinary pharmaceuticals from aquatic media,» *Bioresource Technology*, vol. 116, nº 5, pp. 497-501, 2012.
- [61] N. Darajeh, A. Idris, H. R. Fard Masoumi, A. Nourani, P. Truong y N. Sairi, «Modeling BOD and COD removal from Palm Oil Mill Secondary Effluent in floating wetland by *Chrysopogon zizanioides* (L.) using response surface methodology,» *Journal of Environmental Management*, vol. 181, pp. 343-352, 2016.
- [62] R. Datta, P. Das, S. Smith, P. Punamiya, D. Ramanathan, R. Reddy y D. Sarkar, «Phytoremediation potential of vetiver grass [*Chrysopogon zizanioides* (L.)] for tetracycline,» *International Journal of Phytoremediation*, vol. 15, nº 4, pp. 343-351, 2012.
- [63] A. Dordio, R. Ferro, D. Teixeira, A. Palace, A. Pinto y C. Dias, «Study on the use of *Typha* spp. for the phytotreatment of water contaminated with ibuprofen,» *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, vol. 91, nº 7-8, pp. 654-667, 2011.
- [64] P. Kumar Rai, Phytoremediation of Emerging Contaminants in Wetlands, Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2018.

- [65] V. Matamoros, L. Nguyen, C. Arias, V. Salvadó y H. Brix, «Evaluation of aquatic plants for removing polar microcontaminants: A microcosm experiment,» *Chemosphere*, vol. 88, nº 10, pp. 1257-1264, 2012.
- [66] V. Matamoros, C. Arias, L. Nguyen, V. Salvadó y H. Brix, «Occurrence and behavior of emerging contaminants in surface water and a restored wetland,» *Chemosphere*, vol. 88, nº 9, pp. 1083-1089, 2012.
- [67] D. Reinhold, S. Vishwanathan, J. Park, D. Oh y F. Saunders, «Assessment of plant-driven removal of emerging organic pollutants by duckweed,» *Chemosphere*, vol. 80, nº 7, pp. 687-692, 2010.
- [68] T. Yeh, C. Chou y C. Pan, «Heavy metal removal within pilot-scale constructed wetlands receiving river water contaminated by confined swine operations,» *Desalination*, vol. 249, nº 1, pp. 368-373, 2009.

APÉNDICES

APÉNDICE A

En el siguiente apéndice se adjuntan las tablas de resultados de las pruebas realizadas a los lechos.

Tabla A.1 Porosidad de los lechos zona intermedia

Prueba	Porosidad			
	Piedra Chispa	Piedra Pómez	Piedra de Río	Piedra Volcánica
1	94.50	95.00	96.00	66.50
2	95.50	85.00	97.25	76.00
3	95.00	90.00	96.50	74.00
Promedio	95.00	90.00	96.58	72.17

Mediante esta prueba se logró seleccionar como lechos de la zona intermedia, a la piedra chispa y piedra volcánica, ya que se pudo determinar que tienen buena porosidad. La piedra pómez a pesar de tener una buena porosidad no había disponibilidad en Guayaquil por lo tanto se rechazó como opción de selección.

APÉNDICE B

Para caracterización de las piedras preseleccionadas se siguió la norma ASTM D-422, y se obtuvieron los siguientes resultados con los cuales se realizaron las curvas de granulometría.

Tabla B.1 Datos de piedra volcánica para la curva de granulometría

Denominación del tamiz	Abertura del tamiz (mm)	Masa retenida (g)	% Retenido
10	2	99.60	99.57
35	1	0.15	0.15
230	0.063	0.28	0.28
400	0.038	0.00	0.00
Base	0.000	0.00	0.00

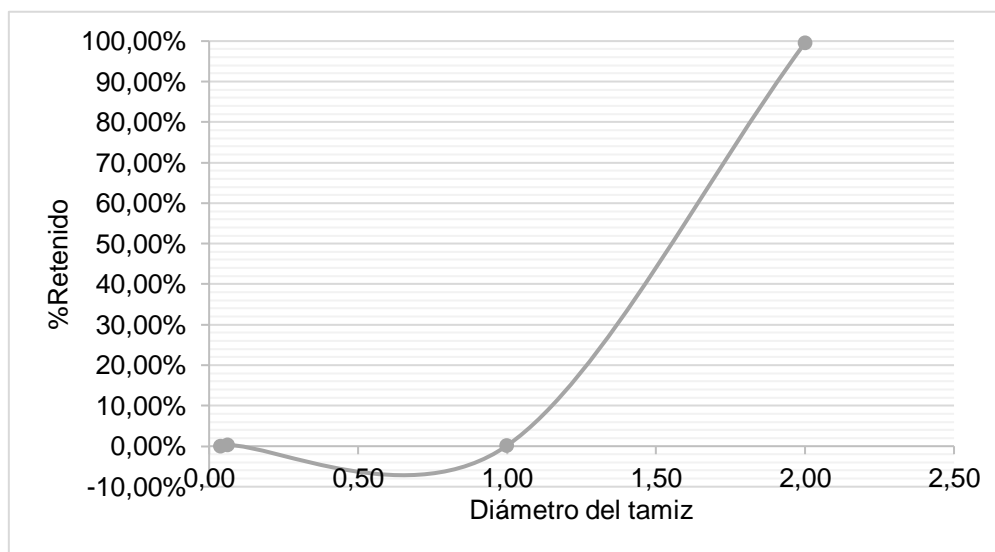


Figura B.1 Curva granulométrica de piedra volcánica

De los resultados obtenidos en la tabla B.1 para la piedra volcánica se puede aseverar que la mayor parte del contenido fueron piedras con un diámetro de 2 mm, el 99.57% de la muestra tomada se mantuvo retenida en el tamiz 10, por lo cual se conoce que la piedra seleccionada si está dentro del diámetro que se estableció para la zona intermedia

de la configuración planteada. Lo cual puede verse a más detalle en la figura B.1, donde aparece un pico en la zona del tamiz de 2 mm.

Tabla B.2 Datos de piedra chispa para la curva de granulometría

Denominación del tamiz	Abertura del tamiz (mm)	Masa retenida (g)	% Retenido
10	2	100.03	99.97
35	1	0.03	0.03
230	0.063	0.00	0.00
400	0.038	0.00	0.00
Base	0.000	0.00	0.00

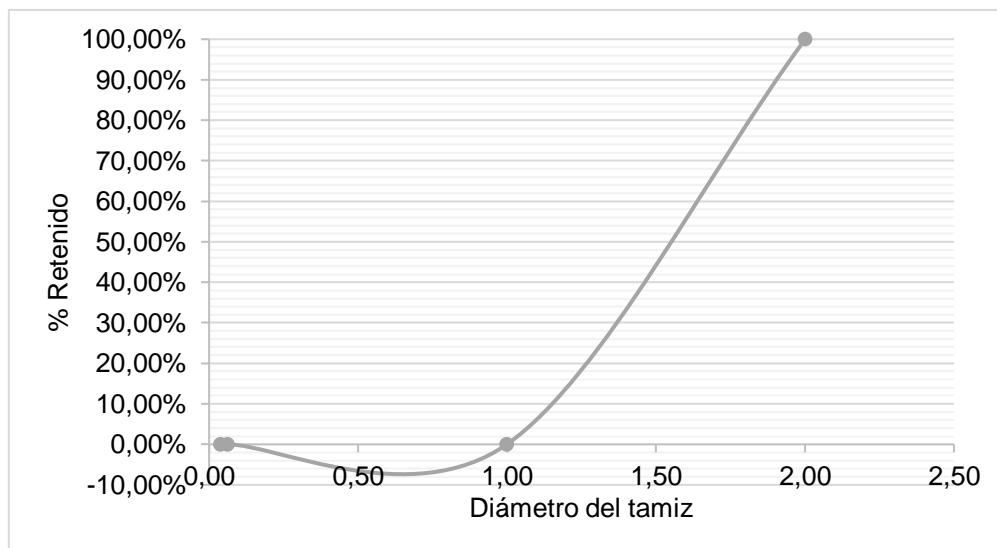


Figura B.2 Curva granulométrica de piedra chispa

De los resultados obtenidos en la tabla B.2 para la piedra chispa se logró determinar así mismo que el contenido de la muestra tomada en su mayoría, 99.97% eran partículas con diámetro de 2 mm, estando dentro del diámetro establecido para la zona intermedia. En la figura B.2, se aprecia un pico en la zona del tamiz de 2 mm el cual pertenece a este porcentaje mencionado.

APÉNDICE C

Para el cálculo del tiempo de retención hidráulico de esta experimentación se usó la fórmula establecida en la guía para el diseño y construcción de un humedal construido con flujos subsuperficiales de la U.S. EPA, en la cual se consideraron las medidas del lecho detalladas en la figura C.1, para así conocer el volumen que este iba a ocupar.

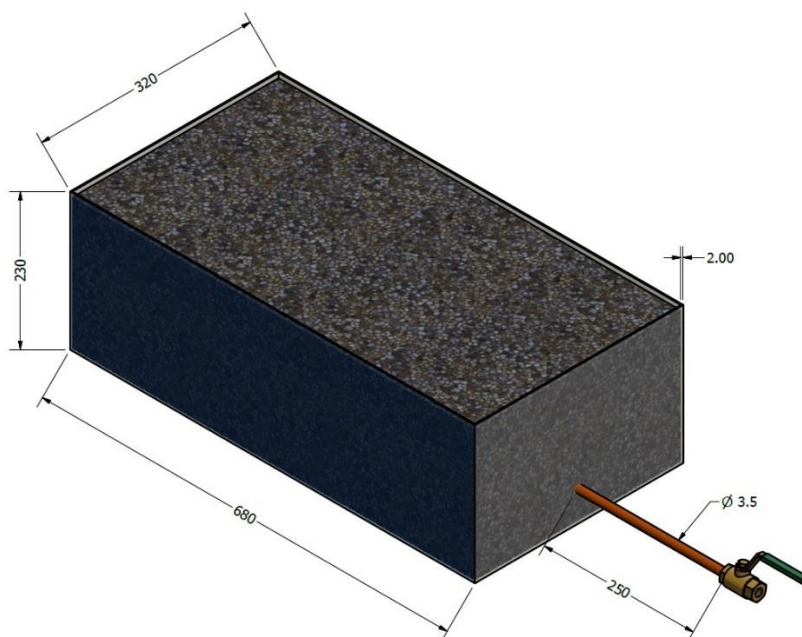


Figura C.1 Medidas para el volumen

Así mismo, se usaron los datos de la porosidad y caudal ya calculados. Obteniendo los siguientes resultados.

Tabla C.1 Datos de tiempo de retención

Volumen (m ³)	Caudal (m ³ /días)	Porosidad	Tiempo (días)
0.050	0.018	0.950	2.641
		0.722	2.007

Dado que se tenían dos tipos de piedras, se calculó el tiempo de retención de cada uno utilizando los valores de porosidad obtenidos, y para la selección final, dado que ambos no eran iguales se usó el mayor tiempo es decir 2.641 días y se lo redondeo al entero superior obtenido así un TRH de 3 días.

APÉNDICE D

Previo a la cuantificación de ibuprofeno se realizó la curva de calibración cuyos datos fueron los siguientes.

Cuadro B.1 Absorbancias de los estándares para la curva de calibración

Concentración Estándar (mg/L)	Absorbancia
1	0.061
2	0.100
3	0.141
4	0.167
5	0.205

Se los tabuló y se determinó la siguiente curva de estandarización.

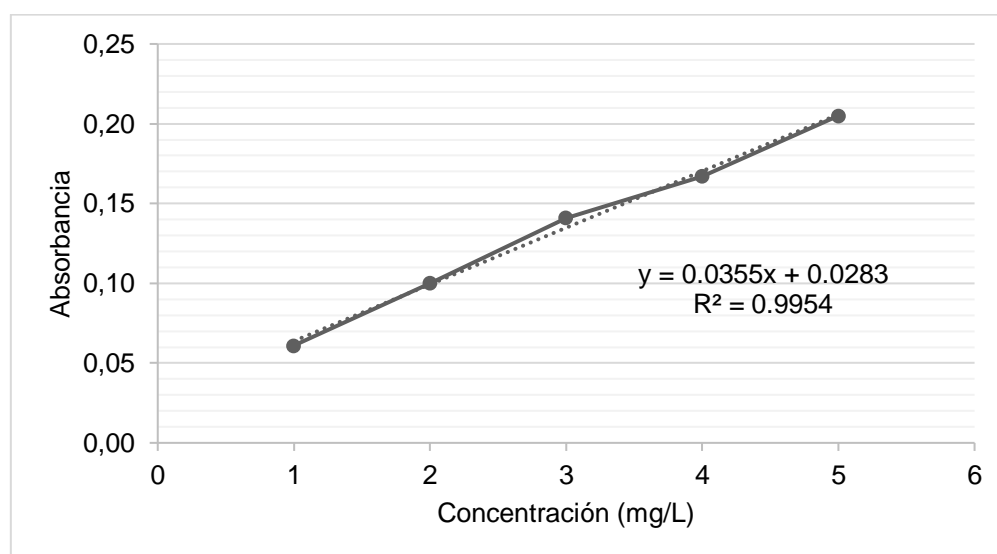


Ilustración B.1 Curva de calibración

La curva de calibración obtenida tuvo un comportamiento lineal y un R^2 de 0.9954, por lo cual se pudo aplicar la misma para obtener los datos de concentración de las muestras.

APÉNDICE E

A continuación, se procederá a desglosar como primer punto las desviaciones calculadas para las absorbancias y concentraciones de las muestras y finalmente los resultados obtenidos de los parámetros medidos en cada diseño.

Cuadro E.1 Absorbancias de ibuprofeno con desviación estándar

DISEÑO	Medición	ABSORBANCIAS			Desviación
		E1	E2	E3	
1 Grava, Piedra Chispa, Arena + EV	Inicio	0.148	0.138	0.142	0.00100
	Final	0.074	0.068	0.066	0.00208
2 Grava, Piedra Volcánica, Arena + EV	Inicio	0.137	0.145	0.138	0.00153
	Final	0.061	0.055	0.058	0.00153
3 Grava, Piedra Chispa, Arena	Inicio	0.139	0.141	0.140	0.00503
	Final	0.091	0.090	0.094	0.00700
4 Grava, Piedra Volcánica, Arena	Inicio	0.143	0.141	0.140	0.00529
	Final	0.081	0.083	0.080	0.00252
5 EV	Inicio	0.140	0.139	0.140	0.00058
	Final	0.130	0.127	0.128	0.00100

Cuadro E.1 Concentraciones de ibuprofeno con desviación estándar

DISEÑO	Medición	CONCENTRACIONES			Desviación
		E1	E2	E3	
1 Grava, Piedra Chispa, Arena + EV	Inicio	3.372	3.090	3.203	0.02817
	Final	1.287	1.118	1.062	0.05864
2 Grava, Piedra Volcánica, Arena + EV	Inicio	3.062	3.287	3.090	0.04303
	Final	0.921	0.752	0.837	0.04303
3 Grava, Piedra Chispa, Arena	Inicio	3.118	3.175	3.146	0.14178
	Final	1.766	1.738	1.851	0.19718
4 Grava, Piedra Volcánica, Arena	Inicio	3.231	3.175	3.146	0.14906
	Final	1.485	1.541	1.456	0.07089
5 EV	Inicio	3.146	3.118	3.146	0.01626
	Final	2.865	2.780	2.808	0.02817

Los datos de desviaciones al ser en ambos casos inferiores a 0.01, se determina que no son significativamente relevantes para poder concluir que las experimentaciones difieren entre sí.

A continuación, se detallan los valores obtenidos de cada uno de los parámetros, con su respectivo promedio.

Conductividad

Cuadro E.1 Valores de conductividades

DISEÑO			E1	E2	E3	Promedio
			Conductividad $\mu\text{s}/\text{cm}$			
LECHOS + ESPECIE	1 Grava, Piedra Chispa, Arena + EV	Inicio	518.00	631.00	625.00	591.33
		Final	1096.00	1143.00	1174.00	1137.67
LECHOS + ESPECIE	2 Grava, Piedra Volcánica, Arena + EV	Inicio	63.00	69.00	54.90	62.30
		Final	292.00	295.00	290.00	292.33
SOLO LECHOS	3 Grava, Piedra Chispa, Arena	Inicio	620.50	600.00	610.00	610.17
		Final	1085.00	1236.00	1214.00	1178.33
SOLO LECHOS	4 Grava, Piedra Volcánica, Arena	Inicio	102.30	90.90	77.60	90.27
		Final	303.00	296.00	298.00	299.00
SOLO ESPECIE	5 EV	Inicio	8.31	8.28	8.35	8.31
		Final	13.92	13.92	13.91	13.92

Salinidad

Cuadro E.2 Valores de porcentajes de salinidad

DISEÑO			E1	E2	E3	Promedio
			%Salinidad			
LECHOS + ESPECIE	1 Grava, Piedra Chispa, Arena + EV	Inicio	0.13	0.12	0.13	0.13
		Final	0.53	0.55	0.57	0.55
LECHOS + ESPECIE	2 Grava, Piedra Volcánica, Arena + EV	Inicio	0.03	0.03	0.02	0.03
		Final	0.14	0.14	0.14	0.14
SOLO LECHOS	3 Grava, Piedra Chispa, Arena	Inicio	0.09	0.10	0.10	0.10
		Final	0.53	0.61	0.60	0.58
SOLO LECHOS	4 Grava, Piedra Volcánica, Arena	Inicio	0.05	0.04	0.03	0.04
		Final	0.14	0.11	0.14	0.13
SOLO ESPECIE	5 EV	Inicio	0.00	0.00	0.00	0.00
		Final	0.00	0.00	0.00	0.00

Oxígeno Disuelto

Cuadro E.3 Valores de oxígeno disuelto

DISEÑO			E1	E2	E3	Promedio
			OD mg/L			
LECHOS + ESPECIE	1 Grava, Piedra Chispa, Arena + EV	Inicio	7.60	7.52	7.50	7.54
		Final	2.00	2.06	1.63	1.90
	2 Grava, Piedra Volcánica, Arena + EV	Inicio	7.76	7.72	7.80	7.76
		Final	3.48	4.72	4.54	4.25
SOLO LECHOS	3 Grava, Piedra Chispa, Arena	Inicio	7.90	8.07	8.01	7.99
		Final	2.02	2.87	2.45	2.45
	4 Grava, Piedra Volcánica, Arena	Inicio	7.85	7.78	7.77	7.80
		Final	4.69	5.53	5.26	5.16
SOLO ESPECIE	5 EV	Inicio	7.74	7.77	7.76	7.76
		Final	3.70	3.70	3.71	3.70

Potencial de hidrógeno

Cuadro E.4 Valores de pH

DISEÑO			E1	E2	E3	Promedio
			pH			
LECHOS + ESPECIE	1 Grava, Piedra Chispa, Arena + EV	Inicio	7.65	7.66	7.65	7.65
		Final	7.71	7.76	7.91	7.79
	2 Grava, Piedra Volcánica, Arena + EV	Inicio	7.83	7.67	7.27	7.59
		Final	7.77	7.78	7.67	7.74
SOLO LECHOS	3 Grava, Piedra Chispa, Arena	Inicio	8.14	7.62	7.00	7.59
		Final	7.54	7.70	7.77	7.67
	4 Grava, Piedra Volcánica, Arena	Inicio	7.50	7.79	7.77	7.69
		Final	7.72	7.86	7.76	7.78
SOLO ESPECIE	5 EV	Inicio	6.99	7.01	6.97	6.99
		Final	7.08	7.07	7.09	7.08

Temperatura

Cuadro E.5 Valores de temperatura

DISEÑO			E1	E2	E3	Promedio
			Temperatura °C			
LECHOS +	1	Inicio	26.50	26.30	26.30	26.37
		Grava, Piedra Chispa, Arena + EV	Final	25.48	25.47	25.49
ESPECIE	2	Inicio	25.00	24.80	24.80	24.87
		Grava, Piedra Volcánica, Arena + EV	Final	26.10	26.10	25.70
SOLO LECHOS	3	Inicio	25.10	24.80	25.20	25.03
		Grava, Piedra Chispa, Arena	Final	25.80	23.30	25.50
LECHOS	4	Inicio	25.90	25.90	25.80	25.87
		Grava, Piedra Volcánica, Arena	Final	26.30	26.40	26.30
SOLO ESPECIE	5	Inicio	24.00	24.01	24.00	24.00
		EV	Final	26.80	26.79	26.81