

Eficiencia de tres sistemas de humedales híbridos para la remoción de carbamazepina

• Allan Tejeda • Zaira López • Daniel Rojas • Mireya Z. Reyna •
• Arturo Barrera • Florentina Zurita* •
Universidad de Guadalajara, México

*Autor de correspondencia

Resumen

Tejeda, A., López, Z., Rojas, D., Reyna, M. Z., Barrera, A., & Zurita, F. (noviembre-diciembre, 2015). Eficiencia de tres sistemas de humedales híbridos para la remoción de carbamazepina. *Tecnología y Ciencias del Agua*, 6(6), 19-31.

En general, se ha encontrado que los humedales construidos son efectivos en diferentes grados para la remoción de fármacos; sin embargo, existen casos como el de la carbamazepina (CBZ), cuyas eficiencias de remoción reportadas han sido muy bajas. El objetivo de este estudio fue evaluar las eficiencias de remoción másica de dicho fármaco en tres sistemas de humedales híbridos con dos etapas de tratamiento, incluyendo humedales subsuperficiales de flujo horizontal (HSSFH), humedales subsuperficiales de flujo vertical (HSSFV) y lagunas de estabilización (LE). Las tres diferentes configuraciones fueron HSSFH-LE, HSSFH-HSSFV y HSSFV-HSSFH, denominados como SI, SII y SIII, respectivamente. Además, se realizaron mediciones *in situ* de OD, E_h , pH, CE, ET y temperatura, con el propósito de conocer en qué condiciones operaban dichos sistemas. Los resultados revelaron diferencias significativas ($p < 0.05$) en la eficiencias de remoción de los sistemas híbridos, con un promedio de $60 \pm 4.45\%$ para SI, $55 \pm 4.45\%$ para SII y $36 \pm 4.45\%$ para SIII, siendo SI y SII estadísticamente iguales y ambos diferentes a SIII. En general, las mayores eficiencias se presentaron en los sistemas con concentraciones bajas OD, valores negativos de E_h y condiciones de pH cercanas a ocho, que se tienen principalmente en los humedales subsuperficiales de flujo horizontal. En contraste, condiciones aerobias de operación demostraron ser menos eficientes. Dichos resultados corroboran la capacidad de los humedales construidos para remover carbamazepina y demuestran que es posible incrementar su remoción mediante la combinación adecuada de diferentes tipos de humedales.

Palabras clave: humedales subsuperficiales de flujo horizontal, humedales subsuperficiales de flujo vertical, carbamazepina, humedales híbridos, condiciones de operación.

Abstract

Tejeda, A., López, Z., Rojas, D., Reyna, M. Z., Barrera, A., & Zurita, F. (November-December, 2015). Efficiency of Three Hybrid Wetland Systems for Carbamazepine Removal. *Water Technology and Sciences (in Spanish)*, 6(6), 19-31.

In general, it has been found that constructed wetlands are effective in different levels for pharmaceutical removal; however, there are cases with very low removal efficiencies such as that of carbamazepine. The aim of this study was to evaluate the mass removal efficiencies of the drug in three hybrid constructed wetland systems with two-stage treatments, including horizontal subsurface flow wetlands (HSSF), vertical subsurface flow wetlands (VSSF) and stabilization ponds (SP). The three different configurations were: HSSF-SP, HSSF-VSSF and VSSF-HSSF, which were identified as SI, SII and SIII respectively. In addition, measurements of DO, E_h , pH, EC, ET and temperature were taken *in situ* in order to know the system conditions. The results revealed significant differences ($p < 0.05$) among the three hybrid system for mass removal efficiencies, with an average of $60 \pm 4.45\%$ for SI, $55 \pm 4.45\%$ for SII and $36 \pm 4.45\%$ for SIII. The systems I and II, were statistically similar and also, both were different to SIII. In general, the higher efficiencies were obtained in systems with DO low concentrations, E_h negative values and pH conditions near to 8, which mainly occur in horizontal subsurface flow constructed wetlands. In contrast, aerobic conditions demonstrated less efficiency. These results confirm the ability of constructed wetlands to remove carbamazepine and show that it is possible to increase its mass removal efficiency by combining different types of wetlands.

Keywords: Horizontal sub-surface flow constructed wetland, vertical sub-surface flow constructed wetland, carbamazepine, hybrid systems, operating conditions.

Recibido: 27/03/2015
Aceptado: 15/07/2015

Introducción

El uso indiscriminado de productos farmacéuticos, así como las descargas no restringidas de aguas residuales en ambientes acuáticos ha dado como resultado que éstos sean encontrados en aguas superficiales, aguas subterráneas y aguas para consumo humano (Jones, Lester, & Voulvoulis, 2005). Debido a su naturaleza recalcitrante, se ha reportado su presencia en efluentes de plantas de tratamiento convencionales en un amplio rango de concentraciones (Herberer, 2002). La gran diversidad de compuestos farmacéuticos encontrados hasta el momento hace imposible conocer en su totalidad y con exactitud los efectos ecotoxicológicos y para la salud humana que pueden producir. Sin embargo, diferentes estudios con animales han demostrado que algunos pueden ser carcinogénicos y teratogénicos, o perturbadores del sistema hormonal (Rosal et al., 2010).

Los humedales artificiales se han estudiado durante la última década como una nueva alternativa de tratamiento para las aguas contaminadas con fármacos (Ávila, Pedescoll, Matamoros, Bayona, & García, 2010). La remoción de contaminantes se da por medio de interacciones complejas de carácter fisicoquímico y microbiológico que ocurren al hacer pasar lentamente el agua residual a través de un lecho de sustrato (arena, grava, arcilla), con raíces y rizomas de vegetación emergente en los humedales subsuperficiales de flujo horizontal; o al hacer pasar el agua residual de manera rápida y por pulsos en los humedales subsuperficiales de flujo vertical. Algunos de los mecanismos que intervienen en la remoción de los compuestos farmacéuticos son la captación por las plantas, biodegradación microbiana, adsorción en el lecho y volatilización (Kadlec & Knight, 1996; Matamoros, Caselles-Osorio, García, & Bayona, 2008). Así, los tres componentes de los humedales construidos (vegetación emergente, medio filtrante y microorganismos) participan en forma determinante. La captación directa, acumulación y traslocación de fármacos por las plantas es uno de los mecanismos importantes

(Dordio et al., 2011; Zhang, Gersber, Jern-Ng, & Keat-Tan, 2014), lo que se ha demostrado en estudios con plantas y sin plantas (Matamoros & Salvadó, 2012). Estos compuestos se mueven hacia y dentro de los tejidos de las plantas simplemente por difusión, pues las plantas no tienen transportadores específicos en sus membranas celulares para mover los compuestos farmacéuticos. La adsorción puede ocurrir a partir de la interacción directa del fármaco con el medio filtrante (Li, Zhu, Jern-Ng, & Keat-Tan, 2014), o a través de interacciones hidrofóbicas de los grupos aromáticos y alifáticos de los compuestos orgánicos con la membrana celular lipofílica de los microorganismos adheridos al medio filtrante (Matamoros, García, & Bayona, 2005). La degradación de los compuestos farmacéuticos depende principalmente de la estructura química del compuesto en particular; los recalcitrantes pueden biodegradarse a través de reacciones de cometabolismo (Carballa, Omil, Alder, & Lema, 2006; Carballa, Omil, Ternes, & Lema, 2007). Además, en los humedales construidos, la degradación es afectada por el medio filtrante, vegetación, oxígeno disuelto, potencial redox, temperatura, pH, disponibilidad de nutrientes y presencia de sustancias tóxicas (Li et al., 2014). Diversas investigaciones han mostrado que los sistemas de tratamiento operados bajo condiciones anóxicas favorecen la remoción y/o degradación de los compuestos farmacéuticos recalcitrantes, como la carbamazepina y el diclofenaco (Xue et al., 2010). Se ha planteado que los agentes reductores albergados por los microorganismos anaerobios pueden resultar indispensables al reducir la deficiencia de electrones que pudieran producir moléculas como la de carbamazepina (Knackmuss, 1996).

Por otra parte, las eficiencias de remoción de fármacos en los humedales artificiales son superiores a las eficiencias registradas en plantas de tratamiento convencionales (Zhang et al., 2011). Sin embargo y específicamente en el caso de la carbamazepina, considerada como uno de los compuestos farmacéuticos más persistentes, sólo se han logrado remociones promedio en un rango de 20 a 50% en humedales subsuperfi-

ciales tanto de flujo horizontal (HSSFH) como de flujo vertical (HSSFV) (Matamoros, Arias, Brix, & Bayona, 2007; Park et al., 2009; Hijosa-Valsero et al., 2010; Zhang et al., 2011; Zhang et al., 2012). Existen pocos estudios en los que se hayan evaluado sistemas de humedales híbridos enfocados a la remoción de dicho fármaco. Por tal motivo, el objetivo de este trabajo fue evaluar y comparar la remoción másica de carbamazepina en tres diferentes configuraciones de sistemas de humedales híbridos.

Metodología

Descripción de la unidad experimental

Este estudio se realizó en la planta piloto del Centro Universitario de la Ciénega, de la Uni-

versidad de Guadalajara, en Ocotlán, Jalisco, México, a 1 530 m sobre el nivel del mar y a una latitud de 20° 21' 00". En esta zona se presenta un clima subtropical húmedo, con una temperatura promedio de 21 °C a lo largo del año, con inviernos secos y templados, y veranos cálidos y húmedos (Zurita et al., 2012). La duración del estudio fue de siete meses, esto es, de junio a diciembre de 2013. La instalación consta de tres sistemas de humedales híbridos, cada uno por duplicado (figura 1), todos protegidos de la lluvia y radiación solar directa. La configuración del primer sistema (SI) tuvo como primera etapa de tratamiento un HSSFH y lagunas de estabilización (LE) como segunda etapa. El segundo sistema (SII) se conformó de un HSSFH como primera etapa y un HSSFV como segunda etapa. Por último, el tercer sistema (SIII) constó de un

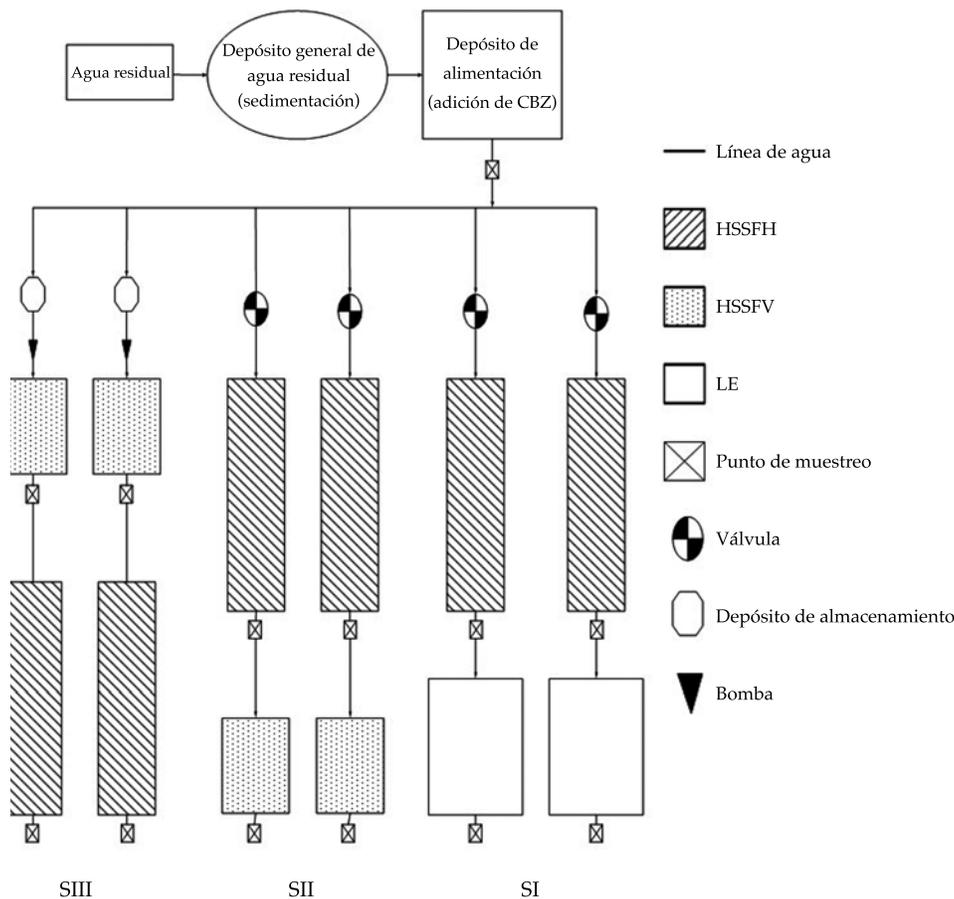


Figura 1. Esquema de humedales híbridos estudiados. SI: HSSFH-LE; SII: HSSFH-HSSFV; SIII: HSSFV-HSSFH.

HSSFV como primera etapa y un HFSSH como segunda etapa. Las celdas utilizadas para los humedales fueron fabricadas de fibra de vidrio con las siguientes dimensiones de largo, ancho y profundidad: 1.2 x 0.4 x 0.5 m, 0.48 x 0.48 x 1.2 m, y 0.7 x 0.7 x 0.7 m para los HFSSH, HFSSV y LE, respectivamente.

En los HSSFH se plantó un policultivo de tres especies de macrófitas; tres individuos de cada especie distribuidas de modo aleatorio en el área superficial de cada humedal. Las especies utilizadas fueron la *Zantedeschia aethiopica*, *Iris sibirica* y *Thypha latifolia*. El uso del policultivo fue con el objetivo de promover el desarrollo de una mayor variedad de microorganismos (Karathanasis, Potter, & Coyne, 2003; Vacca, Wand, Nikolausz, Kusch, & Kästner, 2005; Zurita, De Anda, & Belmont, 2009) que coadyuvaran en la biodegradación de la carbamazepina. A diferencia de los HSSFH, en los HSSFV sólo se utilizó una especie de planta como vegetación emergente y fue la *Strelitzia reginae*. En ambos tipos de humedales, el sustrato utilizado fue tezontle molido con d_{10} de 0.645 mm y d_{60} de 2.3 mm, así como un coeficiente de uniformidad de 3.6. El tezontle es una roca volcánica de bajo costo, abundante en México (Ponce et al., 2013). Las aguas residuales con las que se trabajó como influente de los sistemas fue una porción de las aguas residuales generadas en el centro universitario, a las que una vez sedimentadas se les adicionó carbamazepina (98% de pureza de la marca Sigma-Aldrich), para tener una concentración de 25 µg/l. Los HSSFH en los SI y SII se alimentaron en forma continua con un caudal de 23 ml/min, mientras que los HSSFV se alimentaron en forma intermitente, descargando 2.8 l cada dos horas, mediante un dispositivo de control automático.

Monitoreo de parámetros de calidad del agua

Cuantificación de carbamazepina

La cuantificación de la carbamazepina se inició después de tres meses de haber comenzado la alimentación del agua residual en los sistemas

de humedales. De esta manera, se proporcionó un periodo de estabilización, durante el cual las plantas emergentes se adaptaron a los sistemas y presumiblemente se estabilizaron los procesos fisicoquímicos y microbiológicos internos. Las muestras se tomaron cada semana tanto a la entrada como salidas de cada una de las etapas del tratamiento (figura 1), haciendo un total de 13 muestras. Por triplicado, 100 ml de cada muestra se filtró a través de papel filtro (Whatman # 41) para la eliminación de sólidos suspendidos y después se sometió a tres extracciones consecutivas con 100 ml de cloruro de metileno (1:1). La fase orgánica fue concentrada hasta sequedad con un rotavapor (IKA HB 10) a 40 °C, y gas nitrógeno. Después, los extractos fueron resuspendidos en 1 ml de metanol. Cada resuspensión se filtró mediante un filtro de PTFE de 0.20 µm de diámetro de poro. El porcentaje de recuperación fue de $96.5 \pm 1.5\%$.

Finalmente, la cuantificación de la carbamazepina se realizó en un HPLC en fase reversa utilizando un equipo Waters constituido por una bomba binaria (Waters 1525) y un detector UV-Vis con arreglo de diodos (Waters 2998). Para los propósitos analíticos se modificaron las técnicas descritas por Đorđević, Kilibarda y Stojanović (2009), y Dordio, Carvalho, Teixeira, Dias y Pinto (2010). Se utilizó una columna Waters (Symetry C₁₈) de 75 mm de longitud por 4.6 mm de diámetro interno y 3.5 µm de tamaño de partícula. La fase móvil consistió en una mezcla de acetonitrilo, agua y ácido ortofosfórico (55:45:0,1), el índice de flujo fue 1 ml/min y la carbamazepina fue detectada a 285 nm, en un tiempo de retención entre 3.37 y 3.41 min. Inyecciones por duplicado fueron hechas por cada muestra y el volumen de inyección fue de 20 µl en un *loop* de 100 µl. Por cada serie de muestras por triplicado se obtuvieron curvas de calibración con estándares preparados con carbamazepina a 98% de la marca Sigma-Aldrich. El ajuste de la curva se verificó con el coeficiente de determinación (r^2), que siempre fue superior a 0.999. El límite de detección y cuantificación fue de 0.47 ± 0.00 µg/l.

Medición de parámetros de control

En forma adicional se realizaron mediciones *in situ* de oxígeno disuelto, potencial óxido reducción, temperatura, pH, conductividad eléctrica y caudales de salida de cada uno de los sistemas, con el propósito de conocer las condiciones de operación de los sistemas. Un medidor portátil HACH de la serie HQ40d con sondas digitales IntelliCAL se usó para los tres primeros parámetros. En el caso de la conductividad eléctrica y el pH se utilizaron los medidores portátil HI 981410 y HI 981408, respectivamente; ambos de la marca HANNA. Las mediciones se realizaron en cuatro puntos diferentes (internos y externos) de los sistemas de tratamiento (figura 2). En el interior de los HSSFH se instalaron tubos perfo-

rados en la parte inicial y final del humedal para poder introducir los dispositivos de medición.

En el caso de las LE, estas mediciones se efectuaron dentro de las lagunas y a la salida del tratamiento. Por su parte, en los HSSFV se realizaron las mediciones antes de entrar al tratamiento y a la salida del mismo. La medición de estos parámetros se efectuó cada semana a la par con la toma de muestras para la cuantificación de la carbamazepina a lo largo del periodo de monitoreo. Por último, los caudales de salida de cada una de las etapas de los tres diferentes sistemas y el volumen de efluente al final de cada tren de tratamiento se midieron todos los días, a fin de conocer la tasa de evapotranspiración de cada sistema.

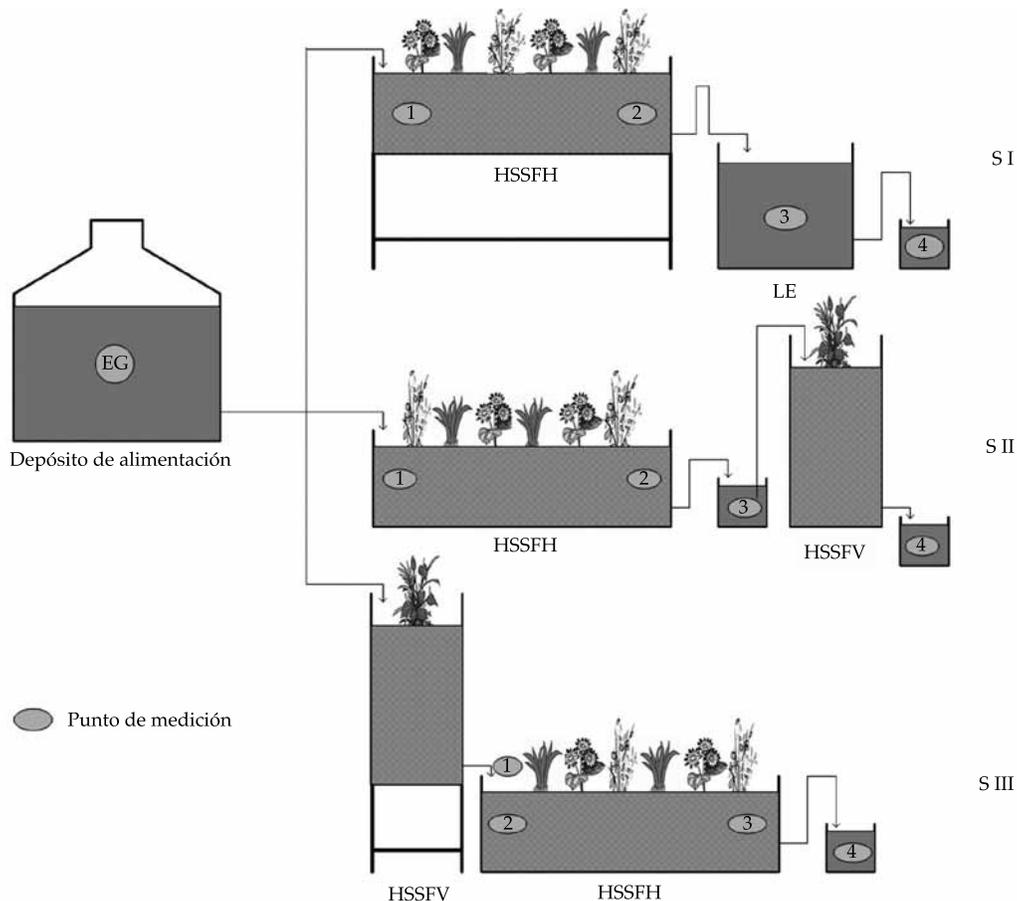


Figura 2. Esquema que muestra los puntos de medición de los parámetros de control durante el periodo de monitoreo.

Cálculo de eficiencias de remoción másica de carbamazepina

La eficiencia de remoción másica representa el método de cálculo más confiable para evaluar la eficiencia de humedales construidos debido a que considera las pérdidas y ganancias de agua y no sólo las concentraciones de entrada y salida (Hijosa-Valsero *et al.*, 2010). Por lo tanto, esto conlleva a la obtención de resultados de remoción más reales, en comparación con resultados obtenidos sólo con la reducción en la concentración del contaminante (Kadlec & Wallace, 2009). El cálculo de la eficiencia de remoción másica (MRE, *Mass Removal Efficiency*) se expresa de la siguiente manera:

$$MRE(\%) = \frac{M_r}{M_i} \times 100 = \frac{C_i Q_i - C_e Q_e}{C_i Q_i} \times 100 \quad (1)$$

Donde M_r (mg/d) es la masa de contaminante removida en el humedal; M_i (mg/d), la masa de contaminante que entra en el humedal; C_i (mg/l), la concentración del contaminante en el influente; Q_i (l/l), la tasa de flujo del influente; C_e (mg/l), la concentración del contaminante en el efluente, y Q_e (l/d) es el flujo del efluente.

Análisis estadístico

Para evaluar y comparar las eficiencias de remoción másica del contaminante a lo largo del tiempo, se utilizó un diseño en bloques completos al azar (DBCA) con tres tratamientos, una réplica y un factor de bloque, y un nivel de significancia, $p = 0.05$. Los sistemas de humedales construidos HSSFH – LE (SI), HSSFH – HSSFV (SII), HSSFV – HSSFH (SIII) representan los tres diferentes tratamientos; el factor bloqueado fue la fecha de muestreo, y la variable de respuesta fue la remoción másica de carbamazepina. El cálculo de la ANOVA se realizó con el software *Statgraphics Centurion XV.II*.

Resultados y discusión

Comportamiento del oxígeno disuelto–OD

La concentración de OD en los sistemas de humedales construidos es de suma importancia debido a que se requiere en los mecanismos de remoción aerobios de contaminantes, por lo que determina el tipo de metabolismo microbiano que prevalece en el sistema (Kadlec & Wallace, 2009). El comportamiento del OD en los tres sistemas evaluados fue de acuerdo con lo esperado, según lo reportado en la literatura (figura 3a). El sistema I presentó la menor concentración de OD a lo largo del tren de tratamiento. La baja concentración de OD en el HSSFH de dicho sistema se debe a la matriz saturada de agua, lo cual impide la difusión de oxígeno desde la superficie (Vymazal & Kröpfelová, 2008); como consecuencia, prevalecen condiciones anóxicas dentro del humedal (Saeed & Sun, 2012). Por su parte, la baja concentración de OD en la laguna de estabilización puede ser explicada por la escasa producción de algas debido a la exposición indirecta a la luz solar (Kadlec & Wallace, 2009). Esto conlleva a que la actividad fotosintética sea menor y, en consecuencia, se tenga una baja producción de oxígeno dentro de la laguna.

Respecto al sistema II, el HSSFH que figura como primera etapa tuvo un comportamiento muy parecido a su similar en el sistema I. En contraste, los resultados de la segunda etapa (HSSFV) mostraron un incremento en la concentración de OD debido a la alimentación intermitente en este tipo de humedales. La alimentación del influente en la parte superior de los HSSFVs de manera intermitente arrastra oxígeno desde la superficie hasta el interior de la matriz (Kadlec & Wallace, 2009), dando como resultado un efluente con alta concentración de OD (Matamoros *et al.*, 2007). El incremento en la concentración de OD también se observó en los HSSFV que fungen como primera etapa en el sistema III. En este caso, la descarga directa del efluente con alta concentración de OD impactó en las condiciones de operación del HSSFH, que figuró como segunda etapa del sistema. Si bien

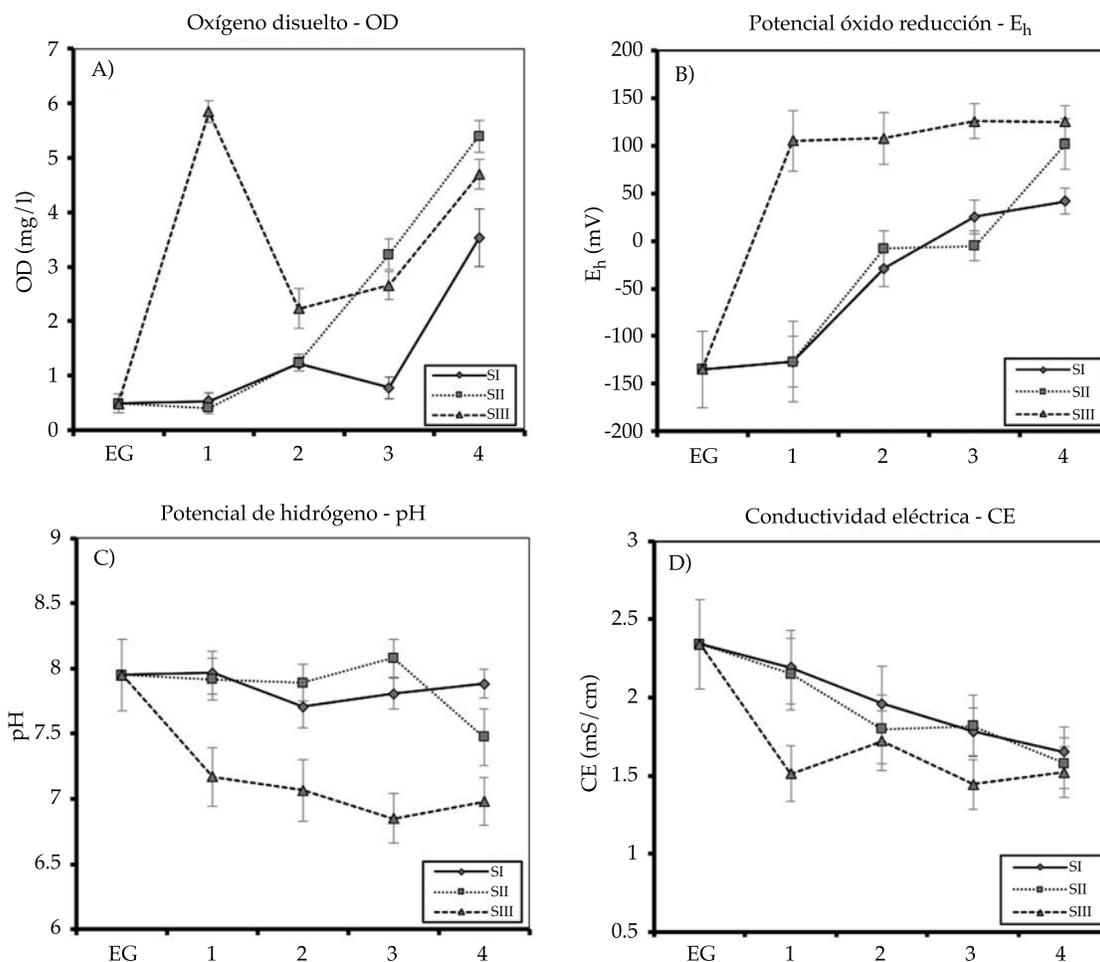


Figura 3. Promedios de parámetros de control en cada punto de medición e intervalo de confianza (95%); a) oxígeno disuelto, b) potencial óxido-reducción, c) potencial de hidrógeno, d) conductividad eléctrica. EG, entrada general; 1, 2, 3 y 4, puntos de medición en diferentes partes de cada sistema, señalados en la figura 2.

se presentó una disminución en la concentración de OD característico de este tipo de humedales, dicha concentración se mantuvo por arriba de los 2 mg/l, lo cual es indicativo de condiciones aerobias de operación, y difiere con sus similares en los sistemas I y II.

Comportamiento del potencial óxido reducción - E_h

El E_h es una medida cuantitativa de la tendencia que tiene el sistema a oxidar o reducir contaminantes y al igual que el OD es indicativo de los

posibles procesos biológicos que se llevan a cabo dentro del sistema (Patrick, Mikkelsen, & Wells, 1985; Gambrell, Khalid, & Patrick, 1987; Kadlec & Wallace, 2009). Los resultados al respecto son congruentes con los resultados obtenidos de OD.

En el sistema I se presentaron valores negativos de E_h en la primera etapa del sistema, con un ligero incremento en la zona de salida con respecto a la zona de entrada (lo que se correspondió con un incremento en la concentración de OD de 0.76 a 1.42 mg/l). Estos valores negativos denotan condiciones

reducidas, mientras que el incremento en el E_h y OD puede ser explicado por dos factores principales. El primero es la disminución de la DBO conforme el agua residual pasa a través del sistema (Kadlec & Wallace, 2009) y el segundo es la constante aportación de oxígeno en la matriz por las macrófitas (Barko, Gunnison, & Carpenter, 1991; Sorrell & Boon, 1992; Brix, 1997), lo cual propicia condiciones ligeramente más oxidadas en la zona de salida del HSSFH. Por su parte, las LE mostraron un incremento con respecto a la zona de salida de la primera etapa, debido probablemente a la oxigenación atmosférica del efluente al ser descargado por gravedad a la LE (figura 3b); aunque en la concentración de OD, este cambio fue menos notorio. Con respecto al sistema II, en la primera etapa (HSSFH) se presentó un comportamiento similar a la primera etapa del SI, mientras que la segunda etapa mostró un incremento del E_h en la salida, manifestado también por un notorio incremento en la concentración de OD (figura 3a). Esto, como consecuencia de la oxigenación del agua residual al pasar a través del HSSFV. El sistema III presentó las condiciones más oxidadas a lo largo del tratamiento, con valores cercanos a 100 mV. Este comportamiento se mantuvo incluso en el HSSFH que figura como segunda etapa del sistema, lo cual se confirma con las concentraciones de OD, superiores a los 2 mg/l discutidos en el apartado "Comportamiento del oxígeno disuelto – OD".

Comportamiento potencial de hidrógeno – pH

El pH juega un papel muy importante en la remoción de contaminantes dentro de los humedales construidos, ya que afecta de modo directo la capacidad de sorción del sustrato (Li et al., 2014) y los procesos microbianos (Meng, Pei, Hu, Shao, & Li, 2014). El sistema I tuvo un comportamiento muy estable a lo largo del tren de tratamiento, con valores de pH cercanos a ocho (figura 3c). Este comportamiento puede ser explicado por la capacidad buffer que poseen los sistemas subsuperficiales y por la poca variabilidad de pH en la laguna debido

a la mencionada baja producción de algas (Kadlec & Wallace, 2009). El sistema II también presentó la misma estabilidad en su primera etapa, con valores muy parecidos en la zona de entrada y salida. Sin embargo, en la salida de la segunda etapa del sistema (HSSFV) se registró una disminución en el pH a la salida de tratamiento. Este comportamiento se puede explicar por la nitrificación que se presenta dentro de los humedales verticales, la cual conduce a la generación de iones H^+ (Vimazal & Kröpfelova, 2008). Sin embargo, los valores obtenidos son muy cercanos a la neutralidad y coinciden con lo reportado en la literatura (United Kingdom Constructed Wetland Association (CWA Database, 2006).

En el sistema III se presentó un comportamiento muy diferente con respecto a los SI y SII. Mientras que en este par de sistemas el pH se mantuvo cercano a ocho en casi todo el tratamiento, en el sistema III los valores fueron muy cercanos a pH siete. En la salida de la primera etapa (HSSFV), el pH descendió de forma notoria en relación con el valor en el influente debido a la nitrificación, común en este tipo de humedales. Posteriormente, estos valores se mantuvieron sin mucha variación en los HSSFH, como consecuencia de la capacidad buffer del sistema, comentado antes. No obstante, se observó una ligera disminución en la zona de salida con respecto a la zona de entrada (figura 3c), tal vez debido a la posible continuación del proceso de nitrificación dentro de los HSSFH, como resultado de las condiciones aerobias predominantes.

Comportamiento de la conductividad eléctrica – CE

La CE es la medición de las sales iónicas totales y es casi proporcional a los sólidos disueltos totales en el humedal (SDT). Dicha medición puede ser alterada por procesos biológicos; sin embargo, los factores que más influyen en sus valores son los procesos físicos de dilución y evaporación (Kadlec & Wallace, 2009). Los resultados al respecto obtenidos en este estudio

mostraron una disminución de la conductividad eléctrica en el flujo de salida de los tres sistemas (figura 3d). Esto último, a pesar de los efectos de evapotranspiración presentes, resultados que se presentarán en el próximo apartado. De acuerdo con Kiambadde, Kansiiime y Dalhammar (2005), la disminución de la CE puede explicarse debido a la captación de iones, micro y macro elementos por las plantas y la adsorción de éstos en sus raíces. Además, en el caso particular de este estudio, la remoción de tal tipo de compuestos probablemente aumentó debido la comprobada alta capacidad del tezontle para remover SDT (Zurita *et al.*, 2012), el cual fue utilizado como sustrato en los sistemas subsuperficiales.

Evapotranspiración – ET

En humedales construidos, la evapotranspiración es un factor crucial que afecta la hidrodinámica y el funcionamiento del tratamiento (Chazarenc, Naylor, Comeau, Merlin, & Brisson, 2010). El impacto se presenta en la reducción del volumen de agua a la salida del tratamiento y por lo tanto en el incremento de la concentración de contaminantes (Borin, Milani, Salvato, & Toscan, 2011). El crecimiento de las plantas, en conjunto con la radiación solar, humedad relativa, temperatura y viento son factores que afectan la tasa de evapotranspiración (Xu, Ma, & Liu, 2011). En climas subtropicales, las altas tasas de evapotranspiración son un aspecto muy importante a ser considerado debido al impacto negativo en las concentraciones de contaminantes en efluentes de humedales construidos de

flujo subsuperficial. El cuadro 1 muestra un resumen de los datos de evapotranspiración de los tres sistemas (mm/día) por cada uno de los meses de estudio, así como las temperaturas promedio del agua en el sistema durante cada mes.

Remoción másica de carbamazepina

Al analizar la eficiencia del SI para la remoción de CBZ se encontró que la eficiencia se incrementaba de manera significativa ($p < 0.05$) entre las dos etapas que lo conforman. En la primera etapa (HSSFH), la remoción promedio fue de $43 \pm 3.8\%$ y se incrementó en $17 \pm 3.8\%$ en la segunda. Sin embargo, con respecto al SII, la eficiencia de remoción no tuvo un aumento significativo en la segunda etapa, con eficiencias promedio de $48 \pm 3.5\%$ y $7 \pm 3.5\%$ para la primera y segunda etapa, respectivamente. Por su parte, el sistema III tampoco mostró un incremento significativo entre sus etapas ($p > 0.05$), y sus eficiencias de remoción promedio fueron de $34 \pm 5.7\%$ en la primera etapa y $2 \pm 5.7\%$ en la segunda. La figura 4 muestra la remoción acumulada entre las dos etapas por sistema en cada una de las fechas del monitoreo. Estos resultados fueron utilizados para comparar los tres sistemas en relación con la eficiencia de remoción total.

Al realizar el ANOVA con respecto a dichas remociones totales, se encontró que los sistemas I y II fueron los más efectivos e iguales entre sí, y significativamente diferentes del SIII ($p < 0.05$). Los promedios fueron de $60 \pm 4.45\%$ para SI, $55 \pm 4.45\%$ y $36 \pm 4.45\%$ para SII y SIII,

Cuadro 1. Evapotranspiración (mm/día) promedio mensual por sistema de tratamiento e intervalo de confianza (95%).

Mes	Temp. agua °C	Evapotranspiración		
		SI	SII	SIII
Septiembre	20.5	26.68 ± 2.02	27.8 ± 3.67	22 ± 0.00
Octubre	18.5	23 ± 2.81	19.9 ± 3.33	22 ± 0.00
Noviembre	16.1	24.3 ± 2.33	24.46 ± 9.91	20.76 ± 1.79
Diciembre	14.3	24.7 ± 7.84	29.9 ± 8.6	20 ± 10.76

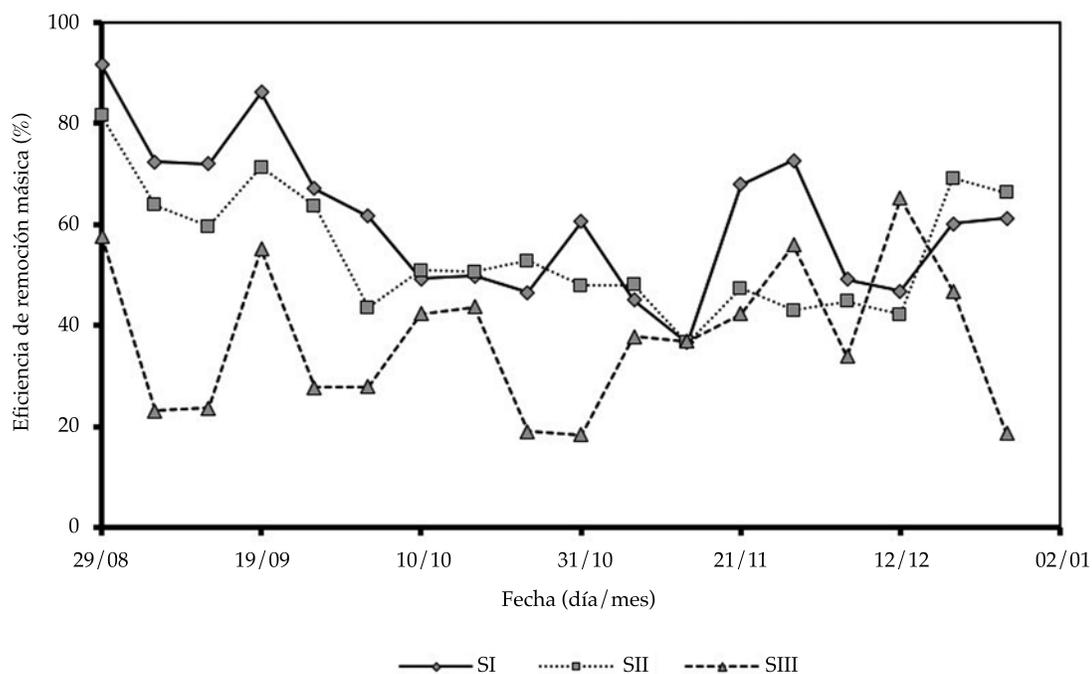


Figura 4. Remoción másica de carbamazepina por sistema a lo largo del periodo de monitoreo.

respectivamente. La ligera mayor eficiencia del sistema I, en comparación con el sistema II, probablemente fue provocada por las cercanas condiciones anóxicas ($OD: 0.53 - 0.78 \text{ mg/l}$, $E_h: -126.7 - 25.3 \text{ mV}$) que predominan a lo largo del sistema, las cuales, según resultados reportados por Park *et al.* (2009), y Hai, Li, Price y Nghiem (2011), favorecen la eliminación de carbamazepina, no así las condiciones aerobias. Por otra parte, el resultado de remoción obtenido en los HSSFH como primera etapa de tratamiento en este estudio fue de 45%. Esto coincide con los resultados logrados por Park *et al.* (2009), quienes obtuvieron porcentajes de remoción de 30 a 47%, mayores a los logrados por Matamoros *et al.* (2008), Hijosa-Valsero *et al.* (2010) y Zhang *et al.* (2011, 2012). Esta diferencia probablemente se debió a una mayor biodegradación promovida por el policultivo y/o la captación de las especies utilizadas. Por otra parte, la remoción másica promedio obtenida en los HSSFV que actuaron como primera etapa fue de 34%, el cual es superior al 26% reportado por Matamoros *et al.* (2007).

Conclusiones

Los resultados de los tres sistemas evaluados confirman la capacidad de los humedales construidos para la remoción de carbamazepina, tal como ha sido reportado por diferentes autores, y permiten afirmar que es posible obtener mayores eficiencias de remoción mediante humedales híbridos. Durante el periodo de evaluación, el sistema de humedal híbrido compuesto por humedales subsuperficiales de flujo horizontal seguido de lagunas de estabilización fue el más efectivo para la remoción de carbamazepina. Lo anterior sugiere que las condiciones anóxicas de operación, así como valores de pH cercanos a ocho favorecen la remoción de dicho fármaco. Con respecto al sistema III, se demostró que las comúnmente reportadas condiciones anóxicas en los humedales subsuperficiales de flujo horizontal fueron modificadas por la descarga directa del efluente procedente de la etapa vertical previa, lo cual le confirió a dicho sistema condiciones aerobias de operación, en

aparición no propicias para la remoción de la carbamazepina, sugiriendo así una probable correlación negativa de remoción del fármaco con respecto a la concentración de oxígeno disuelto y potencial óxido reducción. No obstante, investigaciones futuras deben enfocarse en evaluar dichas condiciones de operación a diferentes niveles en humedales construidos, con el objetivo de conocer los valores ideales para optimar la remoción de este compuesto.

Así, este estudio demuestra que los humedales construidos híbridos representan una buena alternativa para la remoción de fármacos de las aguas residuales domésticas, incluyendo los recalcitrantes como la carbamazepina. Los humedales construidos son potencialmente aplicables en México, en especial por su bajo costo y aplicabilidad como sistemas centralizados o *in situ*, además de su facilidad de operación. La información generada en la presente investigación, como el medio filtrante (el tezontle con la granulometría correspondiente), las especies de macrófitas (*Z. aethiopica*, *I. sibirica* y *T. latifolia*) y los criterios de diseño utilizados (TRH, relación largo-ancho, etc.) deberán considerarse para su aplicación a escala real, para obtener eficiencias similares. La implementación de tales sistemas permitiría una mayor depuración de las aguas residuales domésticas y como resultado una mayor protección de los ecosistemas acuáticos y de los seres humanos, ante los efectos adversos documentados de los compuestos farmacéuticos.

Agradecimientos

Este estudio fue financiado por el Secretaría de Educación Pública a través del Programa de Mejoramiento del Profesorado (Promep) en la convocatoria "Fortalecimiento de Cuerpos Académicos" 2013. Los autores agradecen al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Conacyt) por la beca otorgada a Allan Tejeda para realizar sus estudios de Maestría en Ciencias. Además, agradecen a Michelle Alejandra Macías Robledo por el apoyo otorgado durante el monitoreo de los sistemas evaluados.

Referencias

Ávila, C., Pedescoll, A., Matamoros, V., Bayona, J. M., & García, J. (2010). Capacity of Horizontal Subsurface Flow

- Constructed Wetland System for Removal of Emerging Pollutants: An Injection Experiment. *Chemosphere*, 81, 1137-1142.
- Barko, J. W., Gunnison, D. R., & Carpenter, S. R. (1991). Sediment Interactions with Submersed Macrophyte Growth and Community Dynamics. *Aquatic Botany*, 41, 41-65.
- Borin, M., Milani, M., Salvato, M., & Toscan, A. (2011). Evaluation of *Phragmites australis* (Cav.) Trin. Evapotranspiration in Northern and Southern Italy. *Ecological Engineering*, 37(5), 721-728.
- Brix, H. (1997). Do Macrophytes Play a Role in Constructed Treatment Wetlands? *Water Science & Technology*, 35(5), 11-17.
- Carballa, M., Omil, F., Alder, A. C., & Lema, J. M. (2006). Comparison between the Conventional Anaerobic Digestion of Sewage Sludge and its Combination with a Chemical or Thermal Pre-Treatment Concerning the Removal of Pharmaceuticals and Personal Care Products. *Water Science & Technology*, 53, 109-117.
- Carballa, M., Omil, F., Ternes, T., & Lema, J. M. (2007). Fate of Pharmaceutical and Personal Care Products (PPCPs) during Anaerobic Digestion of Sewage Sludge. *Water Research*, 41, 2139-2150.
- Chazarenc, F., Naylor, S., Comeau, Y., Merlin, G., & Brisson, J. (2010). Modeling the Effect of Plants and Peat on Evaporation in Constructed Wetlands. *International Journal of Chemical Engineering*, 2010, 1-6.
- CWA Database. (2006). *Constructed Wetlands Interactive Database, Version 9.02*. Compiled by G. D. Job and P. F. Cooper. Gloucestershire, United Kingdom: United Kingdom Constructed Wetland Association (CWA).
- Dorđević, S., Kilbarda, V., & Stojanović, T. (2009). Determination of Carbamazepine in Serum and Saliva Samples by High Performance Liquid Chromatography with Ultraviolet Detection. *Vojnosanit Pregl*, 66(5), 347-352.
- Dordio, A., Carvalho, A. J. P., Teixeira, D. M., Dias, C. B., & Pinto, A. P. (2010). Removal of Pharmaceuticals In Microcosm Constructed Wetlands Using *Typha* spp. and LECA. *Bioresource Technology*, 101, 886-892.
- Dordio, A. V., Belo, M., Teixeira, D. M., Carvalho, A. J. P., Dias, C. M. B., Picó, Y., & Pinto, A. P. (2011). Evaluation of Carbamazepine Uptake and Metabolization by *Typha* spp., a Plant with Potential Use in Phytotreatment. *Bioresource Technology*, 102, 7827-7834.
- Gambrell, R. P., Khalid, R. A., & Patrick, W. H. Jr. (1987). Capacity of a Swamp Forest to Assimilate the TOC Loading from Sugar Refinery Wastewater Stream. *Journal of the Water Pollution Control Federation*, 59(10), 897-904.
- Hai, F. I., Li, X., Price, W. E., & Nghiem, L. D. (2011). Removal of Carbamazepine and Sulfamethoxazole by MBR under Anoxic and Aerobic Conditions. *Bioresource Technology*, 102, 10386-10390.

- Herberer, T. (2002). Tracking Persistent Pharmaceutical Residues from Municipal Sewage to Drinking Water. *Journal of Hydrology*, 266, 175-189.
- Hijosa-Valsero, M., Matamoros, V., Sidrach-Cardona, R., Martín-Villacorta, J., Bécares, E., & Bayona, J. M. (2010). Comprehensive Assessment of the Desing Configuration of Constructed Wetlands for the Removal Pharmaceuticals and Personal Care Products from Urban Wastewaters. *Water Research*, 44, 3669-3678.
- Jones, O. A., Lester, J. N., & Voulvoulis, N. (2005). Pharmaceutical: A Threat to Drinking Water? *Trends in Biotechnology*, 23, 163-177.
- Kadlec, R. H., & Kinght, R. L. (1996). *Treatment Wetlands*. Boca Raton, USA: CRC Press.
- Kadlec, R. H., & Wallace, S. D. (2009). *Treatment Wetlands* (2nd edition). Boca Raton, USA: CRC Press.
- Karathanasis, A. D., Potter, C. L., & Coyne, M. S. (2003). Vegetation Effects on Fecal Bacteria, BOD, and Suspended Solid Removal in Constructed Wetland Treating Domestic Wastewater. *Ecological Engineering*, 20, 157-169.
- Kiambadde, J., Kansime, F., & Dalhammar, G. (2005). Nitrogen and Phosphorus Removal in Substrate-Free Pilot Constructed Wetlands with Horizontal Surface Flow in Uganda. *Water, Air & Soil Pollution*, 165, 37-59.
- Knackmuss, H.-J. (1996). Basic Knowledge and Perspectives of Bioelimination of Xenobiotic Compounds. *Journal of Biotechnology*, 51, 287-295.
- Li, Y., Zhu, G., Jern-Ng, W., & Keat-Tan, S. (2014). A Review on Removing Pharmaceutical Contaminants from Wastewater by Constructed Wetlands: Design, Performance and Mechanism. *Science of the Total Environment*, 468-469, 908-932.
- Matamoros, V., & Salvadó, V. (2012). Evaluation of the Seasonal Performance of a Water Reclamation Pond-Constructed Wetland System for Removing Emerging Contaminants. *Chemosphere*, 86, 111-117.
- Matamoros, V., Arias, C., Brix, H., & Bayona, J. M. (2007). Removal of Pharmaceuticals and Personal Care Products (Ppcps) from Urban Wastewater in a Pilot Vertical Flow Constructed Wetland and a Sand Filter. *Environment Science & Technology*, 41, 8171-8177.
- Matamoros, V., Caselles-Osorio, A., Garcia, J., & Bayona, J. M. (2008). Behavior of Pharmaceutical Products and Biodegradation Intermediates in Horizontal Subsurface Flow Constructed Wetland: A Microcosm Experiment. *Science of the Total Environment*, 394, 171-176.
- Matamoros, V., García, J., & Bayona, J.M. (2005). Pharmaceuticals in Subsurface Flow Constructed Wetlands: A Pilot-Scale Study. *Environmental Science & Technology*, 39, 5449-5454.
- Meng, P., Pei, H., Hu, W., Shao, Y., & Li, Z. (2014). How to Increase Microbial Degradation in Constructed Wetlands: Influencing Factors and Improvements Measures. *Bioresource Technology*, 157, 316-326.
- Park, N., Vanderford, B. J., Snyder, S. A., Sarp, S., Kim, S. D., & Cho, J. (2009). Effective Controls of Micropollutants Included in Wastewater Effluent Using Constructed Wetlands under Anoxic Condition. *Ecological Engineering*, 35, 418-423.
- Patrick, W. H. Jr., Mikkelsen, D. S., & Wells, B. R. (1985). Plant Nutrient Behavior in Flooded Soils (pp. 192-228). In *Fertilizer Technology and Use* (3rd edition). Madison, USA: Soil Science Society of America.
- Ponce, B., Ortiz, A., Otazo, E. M., Reguera, E., Acevedo, O. A., Prieto, F., & González, C. A. (2013). Physical Characterization of an Extensive Volcanic Rock in Mexico: "red tezontle" from Cerro de la Cruz, in Tlahuelilpan, Hidalgo. *Acta Universitaria*, 23(4), 20-27.
- Rosal, R., Rodríguez, A., Perdigón-Melón, J. A., Petre, A., Garcia-Calvo, E., Gómez, M. J., Agüera, A., & Fernández-Alba, A. R. (2010). Occurrence of Emerging Pollutants in Urban Wastewater and their Removal through Biological Treatment Followed by Ozonation. *Water Research*, 44(2), 578-588.
- Saeed, T., & Sun, G. (2012). A Review on Nitrogen and Organics Removal Mechanisms in Subsurface Flow Constructed Wetlands: Dependency on Environmental Parameters, Operating Conditions and Supporting Media. *Journal of Environment Management*, 112, 429-448.
- Sorrell, B. K., & Boon, P. I. (1992). Biogeochemistry of Billabong Sediments. II Seasonal Variations in Methane Production. *Freshwater Biology*, 27, 435-445.
- Vacca, G., Wand, H., Nikolausz, M., Kusch, P., & Kästner, M. (2005). Effect of Plants and Filter Materials on Bacteria Removal Pilot-Scale Constructed Wetlands. *Water Research*, 9, 1361-1373.
- Vymazal, J., & Kröpfelová, L. (2008). *Wastewater Treatment in Constructed Wetlands with Horizontal Sub-Surface Flow*. Vol. 14. Germany: Springer Science & Business Media.
- Xu, S., Ma, T., & Liu, Y. (2011). Application of a Multi-Cylinder Evapotranspirometer Method for Evapotranspiration Measurements in Wetlands. *Aquatic Botany*, 95, 45-50.
- Xue, W., Wu, C., Xiao, K., Huang, X., Zhou, H., Tsuno, H., & Tanaka, H. (2010). Elimination and Fate of Selected Micro-Organic Pollutants in a Full-Scale Anaerobic/Anoxic/Aerobic Process Combined with Membrane Bioreactor for Municipal Wastewater Reclamation. *Water Research*, 44, 5999-6010.
- Zhang, D. Q., Gersberg, R. M., Hua, T., Zhu, J., Anh-Tuan, N., & Keat, S. (2012). Pharmaceutical Removal in Tropical Subsurface Flow Constructed Wetlands at Varying Hydraulic Loading Rates. *Chemosphere*, 87, 273-277.
- Zhang, D. Q., Keat, S., Gersberg, R. M., Sadreddini, S., Zhu, J., & Anh Tuan, N. (2011). Removal of Pharmaceutical Compounds in Tropical Constructed Wetlands. *Ecological Engineering*, 37, 460-464.
- Zhang, D., Gersberg, R. M., Jern Ng, W., & Keat Tan, S. (2014). Removal of Pharmaceuticals and Personal Care Products

in Aquatic Plant-Based Systems: A Review. *Environmental Pollution*, 184, 620-639.

- Zurita, F., De Anda, J., & Belmont, M. A. (2009). Treatment of Domestic Wastewater and Production of Commercial Flowers in Vertical and Horizontal Subsurface-Flow Constructed Wetlands. *Ecological Engineering*, 35, 861-869.
- Zurita, F., Del Toro-Sánchez, C. L., Gutierrez-Lomelí, M., Rodríguez-Sahagún, A., Castellanos-Hernandez, O. A., Ramírez-Martínez, G., & White J. R. (2012). Preliminary Study on the Potential of Arsenic Removal by Subsurface Flow Constructed Mesocosms. *Ecological Engineering*, 47, 2012, 101-104.

Dirección institucional de los autores

M.C. Allan Tejeda Ortega

Universidad de Guadalajara
Centro Universitario de la Ciénega
Av. Universidad 1115, Col. Lindavista
47820 Ocotlán, Jalisco, MÉXICO
Teléfono: +52 (392) 9259 400
allanteor@hotmail.com

Dra. Zaira del Rocío López López

Universidad de Guadalajara
Centro Universitario de la Ciénega
Av. Universidad 1115, Col. Lindavista
47820 Ocotlán, Jalisco, MÉXICO
Teléfono: +52 (392) 9259 400
zlopez@gmx.net

M.C. Daniel Rojas Bravo

Universidad de Guadalajara
Centro Universitario de la Ciénega
Av. Universidad 1115, Col. Lindavista
47820 Ocotlán, Jalisco, MÉXICO
Teléfono: +52 (392) 9259 400
drojas@cuci.udg.mx

M.C. Mireya Zoila Reyna Villela

Universidad de Guadalajara
Centro Universitario de la Ciénega
Av. Universidad 1115, Col. Lindavista
47820 Ocotlán, Jalisco, MÉXICO
Teléfono: +52 (392) 9259 400
mireyaryn@yahoo.com.mx

Dr. Arturo Barrera Rodríguez

Universidad de Guadalajara
Centro Universitario de la Ciénega
Av. Universidad 1115, Col. Lindavista
47820 Ocotlán, Jalisco, MÉXICO
Teléfono: +52 (392) 9259 400
arturobr2003@yahoo.com.mx

Dra. Florentina Zurita Martínez

Universidad de Guadalajara
Centro Universitario de la Ciénega
Av. Universidad 1115, Col. Lindavista
47820 Ocotlán, Jalisco, MÉXICO
Teléfono: +52 (392) 9259 400
fzurita2001@yahoo.com
fzurita@cuci.udg.mx