

Eliminación de contaminantes emergentes mediante Humedales Artificiales como sistema alternativo o complementario a un tratamiento de aguas convencional

Tesis final de Master. Ingeniería Hidráulica y Medio Ambiente

Universidad Politécnica de Valencia.

Autor: D. José Roig Bondia

Tutor: Dr. D. Miguel Martín Monerris.

*A mi esposa Lourdes  
y a mi hijo Francisco-José*

## ***Índice.***

1. Introducción	
1.1. Los contaminantes emergentes.....	6
2. Legislación	
2.1. Normativa sobre la protección ambiental de las zonas húmedas.....	8
3. Contaminantes emergentes más comunes.....	9
3.1. Retardantes de llama bromados.....	11
3.2. Parafinas cloradas.....	12
3.3. Plaguicidas polares y metabolitos.....	13
3.4. Compuestos perfluorados.....	14
3.5. Fármacos y productos de higiene personal.....	15
3.6. Drogas.....	17
4. Efectos sobre los seres vivos.....	18
5. Eliminación de los contaminantes emergentes.....	20
5.1. Tratamientos Físico-Químicos.....	20
5.2. Procesos Avanzados.....	21
5.3. Tratamientos Combinados.....	22
5.4. Procesos Biológicos.....	23
6. Los Humedales artificiales como sistema de depuración.....	24
6.1. El Humedal Artificial.....	26
6.2. Métodos de eliminación de contaminantes.....	28
6.2.1. Sólidos Suspendedos.....	28
6.2.2. Materia orgánica.....	29
6.2.3. Nitrógeno.....	33
6.2.4. Fósforo.....	34
6.2.5. Patógenos.....	35
6.3. Especies vegetales empleadas.....	36
6.3.1 Elección de las plantas.....	39

6.4. Características hidráulicas de los H.A y tipos.....	47
6.4.1. Tipo de Flujo Superficial (FS).....	48
6.4.2. Tipo de Flujo Subsuperficial (FSS).....	48
6.5. Ventajas de los Sistemas híbridos.....	50
7. Resumen y conclusiones.....	52
8. Bibliografía.....	55

## **1.- Introducción.**

### 1.1.- Los contaminantes emergentes.

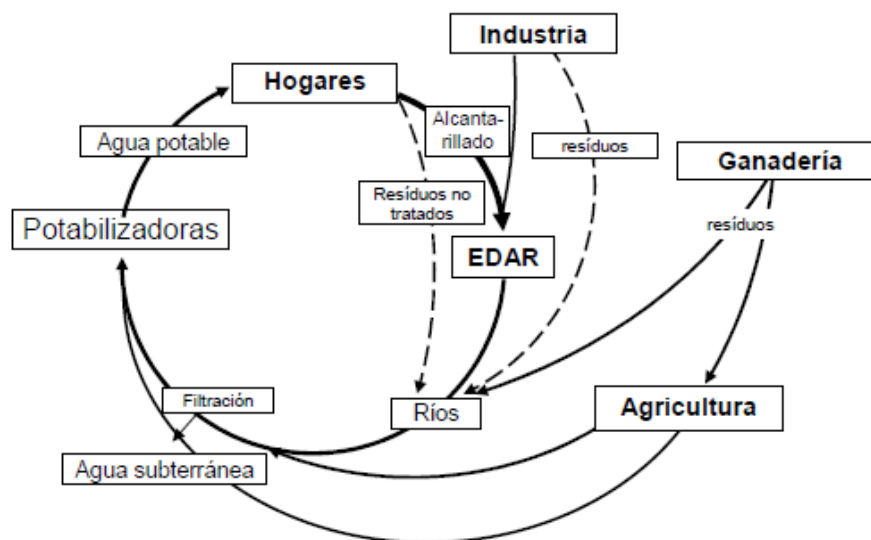
Los contaminantes emergentes son compuestos de distinto origen y naturaleza química cuya presencia en el medio ambiente, o las posibles consecuencias de la misma, han pasado en gran parte inadvertidas. Son compuestos de los cuales se sabe relativamente poco o nada acerca de su presencia e impacto en los distintos compartimentos ambientales y en el hombre y que, por tanto, precisan investigación.

Este trabajo revisa algunas de las clases de contaminantes orgánicos emergentes mas relevantes (retardantes de llama bromados, cloro alcanos, plaguicidas polares, compuestos perfluorados, fármacos, drogas de abuso, y los metabolitos y/o productos de degradación de las clases de sustancias anteriores), su origen, los usos a que se destinan, sus características físico-químicas, el destino que sufren en el medio ambiente, los niveles detectados, las técnicas que se utilizan para su análisis y las áreas en las que se tiene un menor conocimiento y que, por tanto, requieren una investigación mas urgente.

El agua como recurso natural es escaso e indispensable para la vida humana y el sostenimiento del medio ambiente, que, como consecuencia del rápido desarrollo humano y económico y del uso inadecuado que se ha hecho de ella como medio de eliminación, ha sufrido un alarmante deterioro. Durante décadas, toneladas de sustancias biológicamente activas, sintetizadas para su uso en la agricultura, la industria, la medicina, etc., han sido vertidas al medio ambiente sin reparar en las posibles consecuencias. Al problema de la contaminación, que comenzó a hacerse notable ya a principios del siglo XIX, cabe añadir el problema de la escasez, aspecto éste que está adquiriendo proporciones alarmantes a causa de la creciente desertización que está sufriendo el planeta. Las medidas legislativas que se han ido adoptando progresivamente para evitar la contaminación química del agua y los riesgos que se derivan de ella han contribuido a paliar parcialmente esta situación. Sin embargo, la creciente demanda de agua y el descubrimiento continuo de nuevos contaminantes potencialmente peligrosos dejan clara la necesidad de seguir investigando en todas aquellas áreas que puedan contribuir a proteger la salud humana y la del medio ambiente, conseguir un uso sostenible del agua y atenuar los efectos de la sequías.

La aparición de elementos "no deseables" y tóxicos, y la variación en las concentraciones de los constituyentes comunes, tiene su origen en el denominado "ciclo del agua" (ver figura 1). En alguna parte de este ciclo, en el cual confluyen distintos compartimentos ambientales y actividades humanas, es donde se produce la contaminación del agua, o mejor dicho, la alteración de su calidad. De acuerdo con este ciclo, las principales vías de entrada de contaminantes en el medio ambiente acuático son las aguas residuales, entre las que se incluyen las urbanas, industriales y las de origen agrícola o ganadero. La predominancia de una u otra depende en gran medida del tipo de contaminación de que se trate y del nivel de depuración o atenuación natural (si existe) que experimentan.

Figura 1. Ciclo del agua



Los efectos que produce la contaminación química del agua son múltiples; entre los más importantes cabe destacar:

- 1 Acción tóxica y cancerígena
- 2 Incidencia sobre la producción de alimentos
- 3 Limitación del uso del agua con fines recreativos
- 4 Reducción de las posibilidades de su uso industrial y agropecuario

Los riesgos que siguen a la contaminación del agua son difíciles de precisar, ya que muchas veces las dosis tóxicas sobre las cuales se trabaja son muy pequeñas, y el problema aun se complica más por la presencia simultanea de diversos contaminantes.

## **2.- Legislación.**

### 2.1.- Normativa europea sobre la protección ambiental de las zonas húmedas.

Según la Directiva 2000/60/CE por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas se considera que: el agua no es un bien comercial como los demás, sino un patrimonio que hay que proteger, defender y tratar como tal. Esta Directiva establece que una política de aguas eficaz y coherente debe tener en cuenta la vulnerabilidad de los ecosistemas acuáticos situados cerca de las costas y los estuarios, o en golfos o mares relativamente cerrados, como lo son los humedales mediterráneos, puesto que el equilibrio de todas estas zonas depende en buena medida de la calidad de las aguas continentales que fluyen hacia ellas. Asimismo, la protección del estado de las aguas en las cuencas hidrográficas proporcionará beneficios económicos, al contribuir a la protección de las poblaciones piscícolas, incluidas aquellas que tienen su hábitat cerca de las costas. Por ello, se hace necesario interrumpir o reducir progresivamente la contaminación por vertido, emisión o pérdida de sustancias peligrosas prioritarias entendiendo como tal aquellas sustancias o grupos de sustancias que son tóxicas, persistentes y pueden causar bioacumulación, así como otras sustancias o grupos de sustancias que entrañan un nivel de riesgo análogo y que a la hora de determinarlas se debe tener en cuenta el principio de cautela, en particular al determinar los efectos potencialmente negativos que se derivan del producto y al realizar la evaluación científica del riesgo.

Por último, destacar que el objetivo final de esta importante directiva en materia de calidad de aguas, es establecer un marco para la protección de las aguas superficiales continentales, las aguas de transición, las aguas costeras y las aguas subterráneas que prevenga todo deterioro adicional y proteja y mejore el estado de los ecosistemas acuáticos y, con respecto a sus necesidades de agua, de los ecosistemas terrestres y humedales directamente dependientes de los ecosistemas acuáticos.

Para llevar a cabo el control de la calidad de las aguas la directiva establece en su Artículo 6 que los Estados miembros velarán por que se establezca uno o más registros de todas las zonas incluidas en cada demarcación hidrográfica que hayan sido declaradas objeto de una protección especial en virtud de una norma comunitaria específica relativa a la protección de sus aguas superficiales o a la conservación de los hábitat y las especies que dependen directamente del agua (ver Anejo IV de la citada Directiva); tal es el caso del P.N. de L'Albufera de Valencia, integrada en la Red Natura 2000 del Ministerio de Medio Ambiente como ZEPA (Zona de Especial Protección para las Aves) y LIC (Lugar de Importancia Comunitaria) (MMA, Red Natura 2000).

### **3.- Contaminantes emergentes más comunes.**

Durante décadas, la comunidad científica ha centrado sus esfuerzos en el estudio de los contaminantes químicos cuya presencia en el medio ambiente ha estado o está regulada en las distintas legislaciones, contaminantes en su mayoría apolares, tóxicos, persistentes y bioacumulables, como los hidrocarburos aromáticos policíclicos, los policlorobifenilos (PCBs) o las dioxinas. Sin embargo, en los últimos años, el desarrollo de nuevos y más sensibles métodos de análisis ha permitido alertar de la presencia de otros contaminantes, potencialmente peligrosos, denominados globalmente como emergentes. Los contaminantes emergentes, cuyo estudio se encuentra entre las líneas prioritarias de investigación de los principales organismos dedicados a la protección de la salud pública y medioambiental, tales como la Organización Mundial de la Salud (OMS), la Agencia para la Protección del Medio Ambiente (EPA), o la Comisión Europea, se definen como contaminantes previamente desconocidos o no reconocidos como tales cuya presencia en el medio ambiente no es necesariamente nueva pero si la preocupación por las posibles consecuencias de la misma.

Este tipo de contaminantes son compuestos de los cuales no se sabe demasiado acerca de su presencia e impacto en los distintos compartimentos ambientales, razón por la cual y a su vez consecuencia de que no hayan sido regulados, y de que la disponibilidad de métodos para su análisis sea nula o limitada. Otra particularidad de estos compuestos, es que debido a su elevada producción y consumo, y a la consecuente y continua introducción de los mismos en el medio ambiente, no necesitan ser persistentes para ocasionar efectos negativos (Petrovic M. et al., 2003).



La lista de contaminantes emergentes incluye una amplia variedad de productos de uso diario con aplicaciones tanto industriales como domésticas. Algunos de ellos, a raíz de las intensas investigaciones llevadas a cabo en los últimos años han sido incluidos en la lista de sustancias prioritarias en el agua (Decisión 2455/2001/CE, Anexo X). Este es el caso de los retardantes de llama difenil éteres polibromados, los detergentes de tipo alquilfenol etoxilado y sus derivados y las parafinas cloradas. Otros compuestos, como los plaguicidas, ya estaban sujetos a legislación en el agua, pero el descubrimiento de productos de degradación tóxicos, ha renovado el interés por los mismos. Por último, en otros casos, como en el de los detergentes perfluorados, o los fármacos, la toma de conciencia del riesgo que ocasiona su presencia en el medio ambiente es relativamente reciente, y no se tienen aun datos suficientes para una valoración apropiada de su impacto. Además, muchos de ellos, como por ejemplo los retardantes de llama bromados, los detergentes de tipo alquilfenol etoxilado y algunos fármacos, son disruptores endocrinos, lo que implica que una exposición a los mismos puede dar lugar a alteraciones en el crecimiento, desarrollo, reproducción y comportamiento de los organismos vivos, de las que una de las más alarmantes y mejor documentadas es la feminización en organismos acuáticos superiores.

Algunos equipos científicos españoles han trabajado intensamente durante los últimos años en la investigación de algunas de estas clases de contaminantes emergentes (detergentes de tipo alquilfenol etoxilado, estrógenos, retardantes de llama bromados y algunos fármacos), como resultado de lo cual se han puesto a punto ya algunos métodos analíticos para su determinación en distintas matrices ambientales (fundamentalmente aguas superficiales y residuales y sedimentos) y se han generado datos sobre su presencia y destino en este tipo de compartimentos ambientales. Sin embargo, otras clases de contaminantes emergentes, como los compuestos perfluorados y las parafinas cloradas han sido muy poco estudiados todavía, tanto a nivel nacional como internacional.

De acuerdo con las numerosas revisiones bibliográficas realizadas en los últimos años, entre las clases de contaminantes emergentes que demandan una mayor y más urgente atención (debido a la escasez de datos ambientales y ecotoxicológicos y de métodos para su análisis, y a las posibles consecuencias de su presencia en el medio ambiente) se encuentran:

- \* los retardantes de llama bromados
- \* los cloroalcanos
- \* los plaguicidas polares

- \* los compuestos perfluorados
- \* los fármacos y productos de higiene personal
- \* las drogas de abuso
- \* los metabolitos y/o productos de degradación de las clases de sustancias anteriores.

### 3.1.- Retardantes de llama bromados.

Los retardantes de llama bromados (BFRs), entre los que destacan el tetrabromo bisfenol A (TBBPA), el hexabromociclododecano (HBCD), y los polibromo-difeniléteres (PBDEs), se emplean en una gran variedad de productos comerciales, tales como muebles, plásticos, tejidos, pinturas, aparatos electrónicos, etc. La producción de retardantes de llama a nivel mundial es de 200.000 toneladas por año, de las cuales cerca de 47.000 corresponden a PBDEs (*Birnbaum LS, Staskal DF, 2004*). La preocupación por estos compuestos radica básicamente en su gran ubicuidad, ya que se han detectado en un amplio abanico de muestras, tanto humanas como animales y medioambientales, y en áreas, además alejadas de las zonas de mayor producción y uso (*Meironyte D et al. 1999; Noren K, et al, 2000; Bergman A et al, 2004; Alae M, 2003*). Esta circunstancia, su persistencia, biodisponibilidad, y algunos indicios sobre posibles efectos adversos, no completamente demostrados, como neurotoxicidad, disrupción endocrina y cáncer, han motivado la aplicación del principio de precaución y la consiguiente adopción de medidas legislativas para su control en agua a nivel europeo.

Para su análisis se han empleado diversos métodos, todos ellos basados en la cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS) de los cuales el método de dilución isotópica en combinación con GC-MS de alta resolución es el indicado como método de elección (*Alae M, 2003; Covaci A et al., 2003*). La dificultad de su análisis radica, sobre todo, en el hecho de que existen un gran número de congéneres de PBDEs diferentes (209 en total) con diferentes estructuras y propiedades. Las principales cuestiones que esperan respuesta en relación con estos compuestos son cómo y dónde se liberan al medio ambiente, las vías de exposición, el destino que siguen en el medio ambiente, y evidencias firmes sobre su posible impacto y efectos. Estudios realizados previamente por el equipo investigador del Dr. Barceló han demostrado la presencia de estos compuestos en sedimentos y peces de ríos españoles (*Eljarrat E. et al., 2004; Eljarrat et al., 2005a; Labandeira A et al., 2006*).

### 3.2.- Parafinas cloradas.

Las parafinas cloradas son formulaciones industriales consistentes en mezclas técnicas de alcanos de cadena lineal policlorados, con cadenas hidrocarbonadas (HC) que varían entre 10 y 30 C, y porcentajes de cloro comprendidos entre 30 y 70%. Las mezclas comerciales se dividen según la longitud de la cadena HC en parafinas cloradas de cadena corta, con 10 a 13 átomos de C, de cadena media, con 14 a 17 átomos de C, y de cadena larga, con 18 a 30 átomos de C. Estas formulaciones industriales, que están formadas por mezclas complejas de un gran número de sustancias isoméricas, se caracterizan por presentar una baja presión de vapor (10-5-6 mmHg), una viscosidad alta y propiedades como retardantes de llama y estabilizantes químicos, propiedades que se han explotado en su empleo fundamentalmente como aditivos en fluidos de corte y lubricantes usados en carpintería metálica y en la industria automovilística, y como plastificantes en materiales de PVC, en pinturas, adhesivas, etc.

La producción mundial de las aproximadamente 200 formulaciones comerciales que existen se estima en unas 300.000 toneladas por año, y de ellas las más utilizadas, y también las más tóxicas, han sido las de cadena corta (*United Nations Environmental Programme. Environmental Health Criteria 181*). Estas sustancias han sido calificadas como muy tóxicas para los organismos acuáticos, se ha observado bioacumulación en algunas especies, son persistentes, se han encontrado en material biológico procedente del ártico, lo que indica que pueden ser transportadas a grandes distancias, y presentan una degradación lenta (tanto química como biológica). A la vista de los informes científicos sobre sus riesgos, estas sustancias se han incluido en la lista de sustancias prioritarias en el agua de la UE, y se han puesto limitaciones a su comercialización y uso. En EEUU, por el contrario, no se han fijado límites para estos compuestos, a pesar de que las parafinas con una media de 12 átomos de carbono en su cadena y un grado de cloración del 60% han sido catalogadas por la Agencia para la investigación del Cáncer como posibles carcinógenos humanos (cáncer de hígado, renal, del tiroides, en ratas).

Las parafinas cloradas no tienen un origen natural conocido y, por tanto, los niveles presentes en el medio ambiente son un resultado de su producción y uso (desecho inadecuado de productos y residuos o leaching de plásticos, pinturas, etc.). Debido a su baja volatilidad y solubilidad en agua, y a su carácter lipofílico, presentan una fuerte tendencia a adsorberse en sedimentos en donde se observan las concentraciones más altas, sobre todo en áreas próximas a zonas de producción, y también a bioacumularse, habiéndose encontrado en aves, peces,

mamíferos, etc. a niveles de hasta 12 mg/Kg. En humanos, también se ha detectado su presencia en diferentes órganos con concentraciones de hasta 190 mg/Kg. en tejido adiposo, mientras que en aguas (en donde pueden estar presentes mayormente adsorbidos a la materia particulada) los niveles son mucho mas bajos, de pocos mg/L, y concentraciones igualmente bajas han sido detectadas en los escasos estudios llevados a cabo hasta ahora en la atmósfera.

El análisis de las parafinas cloradas presenta una gran dificultad debido, por un lado, a la extrema complejidad de las mezclas, que contienen miles de congéneres individuales y con una gran variedad de propiedades físico-químicas, y, por otro, a la escasez de patrones individuales (Eljarrat E, Barceló D, 2006). Estas circunstancias hacen que su análisis requiera el empleo de procedimientos de purificación exhaustivos y técnicas de análisis selectivas, de las cuales la más utilizada es la GC-MS en modo de ionización negativa. No obstante, con los métodos desarrollados hasta ahora sólo se han podido obtener estimaciones globales de su presencia en el medio ambiente no datos acerca de las concentraciones exactas de los compuestos individuales. En este contexto, las necesidades de investigación expresadas por distintos organismos oficiales hacen referencia al desarrollo de métodos de análisis mas sensibles y selectivos que permitan obtener datos mas fiables sobre su presencia en los distintos compartimentos ambientales, y a la realización de otro tipo de estudios: metabólicos, cinéticos, toxicológicos, etc. En España, que los autores tengan conocimiento, sólo hay un grupo de investigación (el de la Dra. M<sup>a</sup> Teresa Galcerán, del Departamento de Química Analítica de la Universidad de Barcelona) que haya trabajado en la determinación de estos compuestos en el medio ambiente acuático (Castells P. et al., 2003; Castells P et al., 2004a; Parera J et al., 2004).

### 3.3.- Plaguicidas polares y metabolitos.

Los plaguicidas, en especial los más apolares, debido a la regulación de que han sido objeto, se han estudiado durante décadas y en consecuencia se tiene un razonable conocimiento sobre su presencia y destino en el medio ambiente acuático. Sin embargo, en los últimos años, la preocupación en torno a estos compuestos se encuentra en sus productos de degradación, que han sido en su mayor parte ignorados hasta la fecha y que, sin embargo, se ha visto que pueden ser mas ubicuos y tóxicos que los compuestos a partir de los cuales se generan. La mayoría de los productos de degradación de plaguicidas son compuestos polares,

muchos de ellos quirales, para cuya determinación la técnica más idónea es la de cromatografía de líquidos-espectrometría de masas en tandem (LC-MS/MS) (Geerdink RB et al., 2002).

Algunos de ellos, como los productos de degradación del DCPA (monoácido y diácido), del alacloro (ácido sulfónico), y de otras acetanilidas y triazinas han sido incluidos en la lista de contaminantes candidatos (Contaminants Candidate List, CCL) de la Agencia para la Protección del Medio Ambiente de Estados Unidos (USEPA), y se encuentran entre las líneas de investigación de numerosos grupos científicos, tanto a nivel internacional como nacional (Mallat E, Barceló D, 1998; Santos TCR et al., 1998; Santos TC et al., 2000a; Santos TCR et al. 2000b; Penuela GA, Barceló D, 2000; Martínez K, Barceló D, 2001a).

### 3.4.- Compuestos perfluorados.

Los detergentes perfluorados son un claro ejemplo de compuestos de uso industrial que han sido utilizados durante décadas en un amplio número de sectores, y que ahora se descubren como contaminantes muy peligrosos y ampliamente distribuidos en el medio ambiente. En el centro de las investigaciones y la polémica que rodea a estos compuestos se sitúan el perfluorooctano sulfonato o PFOS y el ácido perfluorooctanoico o PFOA. El perfluorooctano sulfonato se ha usado como refrigerante, detergente, y polímero, en preparados farmacéuticos, retardantes de llama, lubricantes, adhesivos, cosméticos, insecticidas, etc. El PFOA, por su parte, se utiliza en la fabricación de fluoropolímeros (PTFE) y fluoroelastómeros (PVDF) empleados en una gran variedad de productos comerciales como tejidos, alfombras, recipientes alimentarios, y automóviles. Ambos compuestos, según estudios recientes, son tóxicos y persistentes, el PFOA es además carcinogénico, y el PFOS presenta una fuerte tendencia a la bioacumulación (Schultz MM et al., 2003). A raíz de diversas investigaciones llevadas a cabo por 3M (el principal productor de estos compuestos en EEUU), y por la EPA, 3M acordó cesar la producción de este compuesto en el año 2000, pero la polémica en torno a este compuesto, el PFOA, y los surfactantes fluorados en general no ha terminado. En Europa, estos compuestos no han despertado aun la atención de las autoridades, pero dada la extensiva utilización de este tipo de polímeros en todos los ámbitos, cabe esperar que la problemática asociada a estos compuestos tenga similares dimensiones aquí.

Estos compuestos se han detectado en sangre e hígado humanos (a elevadas concentraciones, de hasta  $\mu\text{g/mL}$  de sangre en estudios ocupacionales), en hígado y grasa de animales, y en aguas superficiales y subterráneas (Villagrasa M et al., 2006). Para su análisis se han empleado distintas técnicas como la resonancia magnética nuclear (RMN), GC-MS y LC-MS, de las cuales LC-tandem MS con ionización por electro spray es considerada como la más adecuada. Los aspectos que requieren una investigación más urgente son el estudio de las fuentes de entrada en el medio ambiente y las vías de exposición en humanos, los niveles en agua, aire, suelos, sedimentos y biota, su destino en el medio ambiente, y datos sobre su degradación química (Villagrasa M et al., 2006). En opinión de algunos científicos la problemática ambiental asociada a estos compuestos puede alcanzar dimensiones comparables a la provocada por los DDT, PCBs, dioxinas y otros compuestos.

### 3.5.- Fármacos y productos de higiene personal:

De todos los contaminantes emergentes, los que probablemente suscitan mayor preocupación y estudio en los últimos años son los fármacos y, en particular, los antibióticos.

El consumo de fármacos en los países de la UE se cifra en toneladas por año, y muchos de los más usados, entre ellos los antibióticos, se emplean en cantidades similares a las de los plaguicidas (Jones OA. et al., 2001). Las primeras evidencias de la presencia de fármacos en el medio acuático se produjeron en los años 70 con la identificación en aguas residuales en EEUU del ácido clorhídrico, que es el metabolito activo de varios reguladores de lípidos en sangre (clorhidrato, etofilin clofibrato, y etofibrato). Sin embargo, no ha sido hasta principios de la década de los 90 que el tema de los fármacos en el medio ambiente ha surgido con fuerza, como demuestran los numerosos artículos publicados desde entonces, los cuales han despertado un gran interés científico y social (tal y como ocurrió en España tras la publicación en la prensa de algunos de los resultados obtenidos por el equipo de investigación del Dr. Barceló: El Periódico, 26 Octubre 2005; El País, 17 Enero 2006; El global, 30 Enero 2006).

Entre los fármacos más prescritos en medicina humana destacan los analgésicos/anti-inflamatorios como el ibuprofeno y el diclofenac, los antiepilépticos como la carbamacepina, antibióticos como la amoxicilina y el sulfametoxazol, y los  $\beta$ -bloqueantes como el metoprolol.

A éstos cabe añadir los cada vez más utilizados en veterinaria, en actividades como la acuicultura, la ganadería, y la avicultura. Según las propiedades físico-químicas de los fármacos

y sus metabolitos y productos de degradación, y las características de los suelos, estas sustancias pueden llegar a alcanzar las aguas subterráneas y contaminar los acuíferos o bien quedar retenidas en el suelo y acumularse pudiendo afectar al ecosistema y a los humanos a través de la cadena trófica.

En consecuencia, para una evaluación realista del medio acuático es necesario un estudio integrado agua subterránea-suelo/sedimento-agua superficial-suelo. Los fármacos que se han detectado en el medio ambiente acuático, ya sea directamente o sus metabolitos, incluyen analgésicos/anti-inflamatorios, antibióticos, antiepilépticos,  $\beta$ -bloqueantes, reguladores de lípidos, medios de contraste en rayos X, anticonceptivos orales, esteroides y otros, como broncodilatadores, tranquilizantes, etc. (*Hernando MD et al., 2006a*).

Las concentraciones a las que se han encontrado en aguas superficiales (como consecuencia de una eliminación incompleta en las plantas de depuración de aguas) o en aguas subterráneas (debido a la escasa atenuación que experimentan algunos compuestos durante la filtración a través de suelos) se sitúan normalmente en el rango de ng/L o  $\mu\text{g/L}$ , mientras que en suelos y sedimentos, en donde pueden persistir durante largos periodos de tiempo (la vida media del ácido clorhídrico, por ejemplo, se estima en 21 años), alcanzan concentraciones de hasta g/Kg. (*Hernando MD et al., 2006a; Díaz-Cruz MS, Barceló D, 2005*). Pero lo que ha despertado una mayor preocupación ha sido el hallazgo de algunos de ellos (como el ibuprofeno, el diclofenac, la carbamacepina, o el ácido clorhídrico) en aguas potables (*Bedner M, Maccrehan WA, 2006*). En muchos casos, las consecuencias de su presencia en el medio ambiente no están aun claras, pero en otros el riesgo parece evidente y alarmante. Así, por ejemplo, el diclofenac, aparte de afectar a los riñones en los mamíferos, se ha asociado (como consecuencia de su uso en veterinaria) con la desaparición de los buitres blancos en la India y Pakistán, lo que supone, según el autor de este estudio (*Fent K et al., 2006*), un desastre ecológico comparable al acontecido en el pasado con el DDT. Otro ejemplo es el del propanolol, que el equipo de investigación del Dr. Barceló ha detectado en múltiples ocasiones en España (*Hernando MD et al., 2006b*), y que se ha visto tiene efectos sobre el zooplancton, así como sobre los organismos bentónicos. (*Fent K et al., 2006*).

Como resultado de las investigaciones llevadas a cabo hasta ahora, algunos fármacos están siendo considerados por la US EPA como posibles candidatos a ser incluidos en la lista de los contaminantes orgánicos prioritarios en el agua potable, como es el caso del diclofenac (antirreumático), la carbamacepina (antiepiléptico), y el cloranfenicol (antibiótico). En la UE,

por el momento, no se han fijado límites máximos en el agua potable, y por tanto, no es necesario el seguimiento de tales compuestos, sin embargo, lo más probable es que en un futuro próximo sean regulados.

Actualmente en Europa hay más de 3000 ingredientes activos permitidos para su uso en el cuidado de la salud. Sin embargo, desde que se detectara el primer residuo de ácido clorhídrico hasta el momento, únicamente unos 100 de ellos han sido alguna vez analizados en diferentes compartimentos medioambientales. La necesidad de seguir trabajando en esta línea de investigación, en la que se debe incluir el estudio de los metabolitos y los productos de transformación (*Miao XS et al., 2005; Bedner M, Maccrehan WA, 2006*), es, por tanto, evidente. Por el momento el número de artículos dedicados al análisis de fármacos en aguas es muy superior al del análisis en matrices sólidas (*Díaz-Cruz S et al., 2003; Díaz-Cruz MS, Barceló D, 2005; Hernando MD et al., 2006a*). Ello probablemente es debido a la gran complejidad que representa el estudio de tales matrices. Sin embargo, los avances tecnológicos habidos en el campo de la química analítica permiten afrontar hoy por hoy este reto con grandes probabilidades de éxito.

Para el análisis de fármacos se han empleado fundamentalmente la cromatografía de gases y la de líquidos con espectrometría de masas, pero la tendencia es a emplear, tanto en una como en otra, la espectrometría de masas en tandem para poder diferenciar entre posibles isómeros (*Díaz-Cruz MS, Barceló D, 2005; Petrovic et al., 2005; Petrovic M, Barceló D, 2006*). Los grupos de fármacos que en la actualidad se consideran más peligrosos y demandan investigación son:

**Los antibióticos:** Por la posibilidad de que se desarrollen cepas bacterianas resistentes que hagan que estos compuestos resulten ineficaces para el fin para el que fueron diseñados (*Díaz-Cruz S et al., 2003*) (los antibióticos ocupan el tercer puesto en volumen de uso de todos los fármacos empleados en medicina humana, y el 70% de los empleados en medicina veterinaria), los medios de contraste en rayos X, porque son muy persistentes, no resultan eliminados en las plantas de tratamiento, y alcanzan fácilmente las aguas subterráneas por percolación a través de suelos.

**Los citostáticos:** Porque debido a su gran potencia farmacológica, exhiben con frecuencia propiedades carcinogénicas, mutagénicas o embriogénicas, y, al igual que los anteriores, parecen presentar una eliminación no segura en los procesos de depuración,



**Los estrógenos:** Utilizados fundamentalmente como anticonceptivos y para el tratamiento de desórdenes hormonales tan frecuentes como la menopausia, que son los responsables en muchos casos de la aparición de fenómenos de feminización, hermafroditismo, y disminución de la fertilidad.

Actualmente y en el pasado se ha venido trabajando en el desarrollo y aplicación de métodos analíticos para la determinación simultánea de hasta diez estrógenos (libres y conjugados) y de hasta 29 fármacos pertenecientes a diferentes clases terapéuticas en muestras ambientales. Con ellos se ha obtenido resultados de gran relevancia a nivel internacional que han permitido, por ejemplo, evidenciar, por primera vez en España, la existencia de fenómenos de feminización en peces (carpas) (*Sole M et al., 2000; Petrovic M et al., 2002a*).

**Los "PPCP"** Productos farmacéuticos y de higiene personal (por las siglas en inglés de Pharmaceuticals and Personal Care Products) son los productos utilizados por los ciudadanos para la salud personal por razones cosméticas. Constituidos por un conjunto variado de miles de sustancias químicas, incluidos los medicamentos con receta, terapéutica con venta libre, medicamentos veterinarios, fragancias y cosméticos.

Los fármacos y cosméticos han estado probablemente presentes en el agua y el medio ambiente desde el tiempo que los humanos los han estado usando (*Stumpf et al., 1999; Kim et al., 2007*). Los medicamentos que tomamos no son totalmente absorbidos por nuestro cuerpo y son excretados y pasa a las aguas residuales y aguas superficiales. Con los avances tecnológicos que mejoraron la capacidad de detectar y cuantificar estos productos químicos, ahora podemos empezar a identificar cuáles son los efectos, en su caso, que estos productos químicos tienen sobre la salud humana y ambiental.

### 3.6.- Drogas.

El estudio de las drogas de abuso tiene un doble objetivo: por un lado determinar la presencia, el destino y los posibles efectos de las drogas más consumidas y sus principales metabolitos en el medio ambiente acuático y por otro, estimar a partir de los datos ambientales obtenidos en aguas superficiales o residuales el consumo de drogas en las áreas investigadas. Este tipo de estudios, de los cuales sólo existen unos cuantos precedentes en el mundo (*Petrovic M et al., 2008*), son importantes primero, porque según el World Drug Report 2006 de la Oficina contra la Droga y Delito de Naciones Unidas, España es tras EEUU el país con

una mayor prevalencia de consumo de cocaína, y, Segundo, porque este tipo de estudios podrían ser una alternativa mas rápida, económica y fiable que los indicadores que se utilizan en la actualidad para evaluar el consumo de drogas basados en encuestas, estadísticas criminales, médicas, etc.

Según una revisión bibliográfica (*Pizzolato T et al., 2007*), la técnica mas adecuada para el análisis de la mayoría de estos compuestos es la cromatografía de líquidos acoplada a MS/MS, técnica con la que se obtiene una gran fiabilidad en la identificación de los compuestos objeto de estudio, lo que es primordial en el análisis de sustancias prohibidas.

#### **4.- Efectos sobre los seres vivos.**

Los contaminantes emergentes presentan efectos significativos alterando el sistema endocrino y bloqueando o perturbando las funciones hormonales. Afectan a la salud de los seres humanos y de especies animales aun cuando se encuentran en tan bajas concentraciones. Para el caso del compuesto bisfenol A el cual es utilizado en la fabricación de resinas epóxicas y plásticos policarbonatos (para envasar alimentos y agua) ha manifestado efectos estrogénicos en ratas (*Dodds et al., 1998*) y hormonales que aumentan el riesgo de cáncer de mama en humanos (*Krishnan et al., 1993*), además se ha reportado que actúa como un antiandrógeno causando efectos secundarios feminizadores en hombres (*Sohoni et al., 1998*). Los ftalatos o ésteres de ftalato utilizados como plasticidas en plásticos como PVC, han provocado complicaciones en embarazos (*IEH, 2005*). De igual manera se ha reportado que el diclofenaco afecta a los tejidos de las branquias y de riñones en peces de agua dulce, lo que sugiere un posible riesgo para este tipo de poblaciones (*Hoeger et al., 2005*). Asimismo plaguicidas como Dicloro-difenil-tricloroetano (DDT) ha causado efectos hormonales provocando adelgazamiento en la cáscara de huevo de diferentes especies, daños en la función reproductiva en el hombre y cambios de comportamiento en humanos (*Colborn et al., 1995*). Otro pesticida como el Penconazol es un fungicida que puede afectar la tiroides, próstata y tamaño de testículos (*McKinney et al., 1994*). También la exposición a compuestos organoclorados como DDT y bifenilos policlorados (PCBs) ha impactado en la reproducción y la función inmune de focas causando disminución de la población (*Damstra et al., 2002*).

Por su lado, antibióticos como penicilina, sulfonamidas y tetraciclinas causan resistencia en patógenos bacterianos (*Witte et al., 1998*). Aunque estos contaminantes los encontramos en

muy bajas concentraciones sus efectos son significativos, por lo que es necesario implementar adecuados diseños de tratamientos de aguas para su eficiente eliminación.

## **5.- Eliminación de contaminantes emergentes.**

A lo largo de la historia las plantas de tratamiento de aguas residuales han sido diseñadas para la eliminación de materia orgánica y ciertos tipos de contaminantes, especialmente los que se especifican en las normas oficiales. Sin embargo, el estudio de nuevos contaminantes como los emergentes, los cuales poseen una amplia gama de propiedades químicas, requieren de tratamientos avanzados para una segura incorporación de las aguas residuales al medio ambiente.

### **5.1.- Tratamientos fisicoquímicos.**

Diferentes tratamientos fisicoquímicos como coagulación, flotación y cloración se han utilizado para eliminar contaminantes emergentes en aguas residuales. En un estudio realizado a nivel laboratorio utilizando diversos tratamientos (coagulación/flotación, suavización con cal, ozonación, cloración y adsorción con carbón activado granular (CAG)) se analizó la eliminación de 30 diferentes compuestos farmacéuticos, no se obtuvo una eliminación significativa (<20%) con los procesos de coagulación/flotación ni suavización con cal, pero si un buen resultado con carbón activado granular y oxidación por ozono y cloración (>90%) (*Westerhoff et al., 2005*). Estos resultados concuerdan con Adams et al. (2002), donde compuestos farmacéuticos (carbadox, sulfadimetoxina, trimetoprim) no fueron eliminados utilizando coagulantes como sulfato de aluminio y sulfato férrico. De igual manera en otros estudios, la coagulación resultó ineficiente para la eliminación de diclofenaco, carbazepina, ibuprofeno y ketoprofeno (*Petrovic et al., 2003; Vieno et al., 2006*).

Otras investigaciones concuerdan que procesos de adsorción por carbón activado y tratamientos de oxidación son efectivos para eliminar contaminantes *emergentes* (*Filale et al., 2004; Westerhoff et al., 2005*) y esto se debe a las interacciones hidrofóbicas con los compuestos orgánicos polares (*Ying et al., 2004*), aunque diversas causas reducen el alcance de la separación por carbón activado, como la competencia por sitios activos en la superficie y/o el bloqueo de los poros con otras partículas, sin embargo, resulta ser el adsorbente más eficaz,

especialmente para aguas residuales que contienen materia orgánica refractaria y compuestos no biodegradables. Schafer et al. (2003) utilizó CAG y obtuvo una eliminación de más del 90 % con varios compuestos emergentes. Otro estudio comparó coagulación y adsorción por carbón activado para eliminar estrógenos donde se afirma que éste último proceso resulto el más eficiente logrando una eliminación mayor del 90%, incluso mejor que un sistema de nanofiltración por membranas (Bodzek et al., 2006).

Por otro lado los procesos de oxidación por ozono y cloración resultan ser una buena alternativa, sin embargo, al reaccionar con diferentes compuestos químicos se pueden generar subproductos de efectos desconocidos. Estos procesos se recomiendan para una baja carga de carbono orgánico disuelto (COD) ya que este parámetro representa una fuerte influencia en el proceso (Huber et al., 2006). Los procesos de oxidación por ozono se caracterizan por el ataque directo de ozono sobre los compuestos e/o indirectamente por la generación de radicales hidroxilo (OH•), los cuales se caracterizan por un gran potencial de oxidación lo que representa una buena alternativa para el tratamiento de contaminantes (Trujillo et al., 2010). Aunque los sólidos suspendidos (SS) incrementan la demanda de ozono, la influencia en general es menor, ya que en un tratamiento dado, una dosis de 5 mg/l es suficiente para altas concentraciones de SS (Huber et al., 2005).

## 5.2.- Procesos avanzados.

Los tratamientos biológicos se han catalogado como la tecnología más viable en el tratamiento de aguas residuales, sin embargo, sólo producen una eliminación parcial de contaminantes emergentes, los cuales en la mayoría son descargados a los efluentes de dichas plantas de tratamiento. Es por esta razón que hoy en día se busca tecnología más eficiente no solo para el tratamiento de aguas residuales, sino también para agua de consumo.

En los últimos años se han estudiado sistemas de membrana ya sea biológicos (MBRs) o no biológicos (osmosis inversa, ultrafiltración y nanofiltración) y procesos de oxidación avanzada (POA). Estos sistemas son considerados como los más apropiados para eliminar concentraciones traza de contaminantes emergentes.

Los reactores biológicos de membrana (MBR) son considerados como una mejora al tratamiento microbiológico de aguas residuales, sin embargo debido a cuestiones económicas es limitada su aplicación como en plantas de tratamiento de aguas industriales o municipales.

Estos sistemas presentan considerables ventajas a los tratamientos biológicos convencionales debido a que se genera una baja carga de lodo en términos de DBO, lo que hace que las bacterias se vean obligadas a mineralizar los compuestos orgánicos de poca biodegradabilidad, además el largo tiempo de retención del lodo da a las bacterias tiempo suficiente para adaptarse al tratamiento de sustancias resistentes (Cote *et al.*, 1997). En un estudio se logró eliminar más del 90% de nonifenol y bisfenol utilizando tres unidades de MBRs y una unidad externa de ultrafiltración seguida de una absorción por medio de carbón activado granular (CAG), este sistema fue implementado para un agua residual procedente de una planta de lixiviados de residuos vegetales (Wintgens *et al.*, 2002). Por otro lado se han utilizado procesos de oxidación avanzados (POA) como ozono con peróxido de hidrogeno ( $O_3/H_2O_2$ ) para tratar ibuprofeno y diclofenaco, aquí se logró la eliminación del 90% de estos compuestos (Zwiener *et al.*, 2000). También carbamazepina fue eliminada por completo por un sistema solar combinado con fotocátalisis y  $TiO_2/H_2O_2$  y  $O_3$  (Andreozzi *et al.*, 2002). De igual manera se ha utilizado  $O_3$  con UV para tratar fragancias, metabolitos reguladores líquidos, bloqueadores y estrógenos (Ternes *et al.*, 2003). Usando un reactor a nivel laboratorio se evaluó la eficiencia de un tratamiento con ozono en la degradación de metabolitos NPEO donde el ácido acético nonilfenol (NP1EC) fue completamente mineralizado, NP en un 80% y en un 50% el NP1EO en tan solo 6 minutos de tratamiento en todos los casos (Ike *et al.*, 2003).

### 5.3.- Tratamientos combinados.

Los procesos avanzados se postulan como buena opción para el tratamiento de contaminantes emergentes sin embargo la desventaja se presenta en cuanto a un alto costo comparado con los procesos biológicos, sin embargo, el uso de un proceso avanzado utilizándolo como pre-tratamiento o post-tratamiento puede mejorar la biodegradabilidad de aguas residuales o lograr una casi completa eliminación respectivamente.

Se han realizado diversas investigaciones que contemplan la combinación de procesos de oxidación con biológicos, resaltando su gran potencial ante el problema del tratamiento de aguas contaminadas difíciles o imposibles de descontaminar por procesos convencionales fisicoquímicos/biológicos y con el prometedor objetivo de reutilizar esa agua y contribuir con el medioambiente (Gogate y Pandit, 2004; Mantzavinos y Psillakis, 2004). Para el tratamiento de penicilina se ha implementado ozonación y perozonación ( $O_3+H_2O_2$ ) a diferentes

concentraciones antes de someter un efluente a un tratamiento biológico de lodos activados, el resultado de esta investigación ha sido la eliminación del 83% de DQO no biodegradable (Arslan *et al.*, 2004). De igual manera se realizó un tratamiento satisfactorio de sustancias estrógenas en un proceso combinado de ozonación y reactor de lecho móvil después de haberse sometido a un tratamiento convencional de lodos activados (Gunnarsson *et al.*, 2009). Para el tratamiento de un común precursor farmacéutico como es el  $\alpha$ -metilfenilglicina se ha utilizado un proceso de foto-fenton adicionado con  $H_2O_2$  como pre-tratamiento a un reactor de biomasa inmovilizada (IBR) lográndose eliminar hasta el 95% del COT del cual el 33% corresponde al sistema de oxidación avanzada y el 62% al tratamiento biológico. En este mismo sistema combinado también se estudió la eliminación de ácido nalidíxico (perteneciente al grupo de los Quinolonas) lográndolo eliminar totalmente en tan solo 190 minutos (Sirtori *et al.*, 2009).

La degradación de 4-clorofenol a una concentración inicial de 400 mg/l se realizó en un sistema de fotocatalisis heterogénea utilizando  $TiO_2$  en suspensión como pre-tratamiento a un sistema biológico anaerobio de lodos activados realizado en matraces Erlenmeyer de 250 ml. Al final del tratamiento combinado se logró una completa mineralización del contaminante (Goel *et al.*, 2010). Una mezcla de cinco plaguicidas: metomil, dimetoato, oxamil, cimoxalin y pirimetanil fue mineralizada en un sistema combinado de oxidación avanzada y biológico. Se utilizó un sistema solar de oxidación por fotocatalisis con  $TiO_2$  y foto-fenton en reactores parabólicos compuestos para alcanzar la biodegradabilidad de un agua residual en un reactor de biomasa inmovilizada (IBR), aquí se logró una mineralización de más del 90 % de cada pesticida y una completa nitrificación (Oller *et al.*, 2007).

Recientemente se ha integrado a nivel laboratorio un MBR y un fotoreactor con  $TiO_2$  para degradar carbamazepina (CBZ) en donde la mayor parte de la demanda química de oxígeno (DQO) fue eliminada por el MBR y la oxidación fotocatalítica fue capaz de degradar por completo el CBZ (Laera *et al.*, 2011).

#### 5.4.- Procesos biológicos.

Tratamientos convencionales como sistemas de lodos activados o filtros biológicos percoladores pueden rápidamente convertir diversos compuestos orgánicos en biomasa que posteriormente, por medio de clarificadores, serán separados. Sin embargo no sucede lo mismo con moléculas como las pertenecientes a contaminantes emergentes.

En un agua residual de una planta de tratamiento en Suiza se encontraron compuestos como diclofenaco, naproxeno y carbamazepina, con una eficiencia de eliminación de un 69, 45 y 7% respectivamente (*Tixier et al., 2003*). También se realizó la degradación de plaguicidas (isoproturon, terbutilazina, mecoprop y metamitrona) a nivel laboratorio, donde se alcanzó casi el 100% de eliminación, pero con un largo tiempo de adaptación de los lodos activados. En una planta de tratamiento de aguas residuales convencional esto representa una desventaja ya que la utilización de plaguicidas es realizada durante un corto periodo y cuando el lodo activado recibe una carga de estos contaminantes no se encuentra aclimatado para una eliminación satisfactoria (*Nitscheke et al., 1999*). Tras un largo período de aclimatación (alrededor de 4 meses) se observó a nivel de laboratorio en reactores batch, la eliminación del plaguicida 2,4-D, donde se obtuvo prácticamente una completa eliminación (>99%) (*Mangat et al., 1999*).

En otro estudio se estimó que cerca del 60-65% de compuestos nonilfenólicos, que contenía un efluente de una planta de tratamiento de agua, no sufrían transformación y fueron descargados al medio ambiente, donde el 19% representaban a derivados caboxilatados, 11% a nonilfenol etoxilado lipofílico (NP1EO) y Nonilfenol dietoxilado (NP2EO), el 25% de nonilfenol (NP) y 8% como nonilfenol etoxilado (NPEO) (*Ahel et al., 1994*).

Un tratamiento alternativo al que pueden ser sometidos estos contaminantes presentes en el agua son los humedales artificiales. Los humedales artificiales proporcionan un conjunto de tratamientos gracias a la vegetación, la lámina libre del agua y el tipo de flujo, entre otros aspectos, que permite la degradación de dichos contaminantes por efecto de la radiación solar, la formación de la biopelícula que se forma en el lecho y en las rocas y que contribuye significativamente a la destrucción de los compuestos orgánicos además del elevado tiempo de retención hidráulico característico, los hace idóneos cuando se dispone de extensiones de terreno apropiadas.

## **6.- Los Humedales artificiales como sistema de depuración.**

A pesar del amplio conocimiento de los efectos de algunos contaminantes sobre la salud humana y el medioambiente, producto de las severas condiciones económicas imperantes, la disposición final de las aguas residuales, en algunos casos, se realiza sin ningún tipo de tratamiento; en unos, debido al alto costo que implican las tecnologías convencionales y avanzadas, en otros, debido a la falta de conciencia en cuanto al peligro que esto representa para

la naturaleza y, por tanto, para la humanidad. Por ello, se hace necesaria la búsqueda de técnicas de bajo coste de inversión y bajo consumo energético que solucionen de forma óptima este problema. La tendencia desde los años 70 en la construcción de instalaciones de depuración de aguas contaminadas para áreas metropolitanas ha sido hacia alternativas de “hormigón y acero”, es decir, tratamientos convencionales (fangos activos, biodiscos, etc.). Con la adversidad de los altos precios de la energía y de la mano de obra, estos sistemas han llegado a generar costes significativos para las comunidades que operan con ellos. Para pequeñas comunidades en particular, estos costes representan un gran porcentaje de su presupuesto para el tratamiento de sus aguas contaminadas. De manera que procesos que requieren menor consumo de energía y menores costes de mano de obra, se están convirtiendo en atractivas alternativas para estas comunidades.

Como alternativa a las costosas técnicas convencionales de tratamiento de aguas residuales, los ingenieros han buscado otros caminos y se ha desarrollado una serie de sistemas basados en los mecanismos de depuración existentes en la naturaleza, denominados por esta causa “sistemas de tratamiento naturales”. Estos sistemas requieren la misma cantidad de energía por cada kilogramo de contaminante degradado que las tecnologías convencionales, sin embargo, esta fuente es tomada de la naturaleza como energía solar, energía cinética del viento, la energía química acumulada en la biomasa y en el suelo, etc. Entre estos sistemas se encuentran las lagunas de oxidación, los filtros verdes, los humedales naturales y artificiales, etc. Todos estos no son más que ecosistemas en los que juegan un papel importante determinadas plantas y microorganismos, cuya acción biológica y eficiente simbiosis permiten la eliminación de las cantidades excesivas de contaminantes, materia orgánica, trazas de metales pesados y agentes patógenos presentes en las aguas residuales. En estos sistemas también se dan procesos físicos y químicos tales como la filtración, la sedimentación, la absorción, la fotooxidación, la fotosíntesis, etc., que contribuyen, en conjunto a su acción depuradora.

Una técnica abordada recientemente es la construcción de ecosistemas artificiales como tratamientos de agua residual. El agua residual ha sido tratada y reutilizada satisfactoriamente en agricultura, zonas verdes, etc., gracias al uso de estas técnicas. El cambio conceptual que ha permitido estos procesos novedosos es abordar el tratamiento de aguas residuales como tratamiento de agua contaminada con producción de recursos útiles (agua y nutrientes de plantas), en lugar de una mera obligación de depuración.

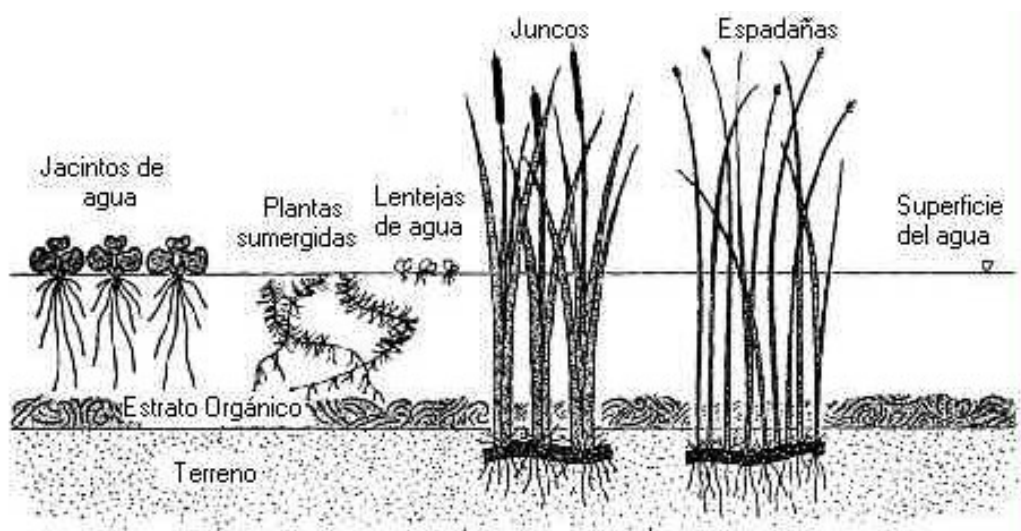


El interés en la aplicación de sistemas naturales de tratamientos de aguas residuales reside en diferentes aspectos:

- Utilidad de los sistemas naturales para depuración y almacenamiento de nutrientes.
- En el caso de los humedales naturales, sus beneficios medioambientales, tanto por la aportación de vida salvaje, como por su estética que no rompe el paisaje.
- La rápida subida de los costes de construcción y operación asociados a las instalaciones de tratamiento convencional.

### 6.1.- El Humedal Artificial.

Los humedales son áreas que se encuentran saturadas por aguas superficiales o subterráneas con una frecuencia y duración tales, que sean suficientes para mantener condiciones saturadas. Suelen tener aguas con profundidades inferiores a 60 cm con plantas emergentes como espadañas, carrizos y juncos. La vegetación proporciona superficies para la formación de películas bacterianas, facilita la filtración y la adsorción de los constituyentes del agua residual, permite la transferencia de oxígeno a la columna de agua y controla el crecimiento de algas al limitar la penetración de luz solar.



Plantas típicas de un humedal

En concreto, una alternativa importante son los humedales artificiales que se pueden definir como sistemas biológicos confinados mediante algún tipo de impermeabilización, que surgen a partir de la simulación de los mecanismos propios de los humedales naturales para la depuración de las aguas, donde se combinan procesos físicos, químicos y biológicos que

ocurren al interactuar las aguas con el suelo, las plantas, los microorganismos y la atmósfera, dando lugar a la aparición de procesos de sedimentación, filtración, adsorción, degradación biológica, fotosíntesis, fotooxidación y toma de nutrientes por parte de la vegetación y que tienen las siguientes características:

- Se basan en tratamientos físicos, químicos y biológicos naturales, que no requieren aporte extra de reactivos químicos.
- En lo que respecta a su funcionamiento como tratamiento biológico, se opera en condiciones anaerobias, facultativas y/o aerobias en las que el oxígeno se aporta de forma espontánea por transporte desde la atmósfera, lo que representa un ahorro importante de energía por prescindir de aireación con procedimientos mecánicos.
- Se requieren extensiones de terreno superiores a las de los sistemas convencionales dada la baja velocidad de degradación de la materia orgánica del agua, por lo que son más lentos.

Estas características hacen que los humedales artificiales sean idóneos en sistemas rurales, sin alcantarillado y por tanto sin conexión a estaciones de tratamiento, con grandes extensiones de terreno disponibles (especialmente granjas o casas rurales), o también en algunas fincas industriales que generen efluentes de tipo orgánico y de elevada biodegradabilidad, como son las industrias agroalimentarias (como por ejemplo, lecherías y queserías), o también para la depuración de aguas ácidas de minas, aguas de coquerías, o de lluvia.

Los aspectos que han motivado el creciente interés por esta tecnología son los siguientes:

- Proporcionan un tratamiento eficaz, eliminando de las aguas residuales un amplio espectro de contaminantes: materia orgánica, nutrientes, microorganismos patógenos, metales pesados, etc.
- Sus costes de inversión, operación y mantenimiento son significativamente menores que los de los sistemas convencionales de tratamiento.
- Proporcionan un tratamiento secundario y/o terciario produciendo un agua reutilizable en muchos casos.
- El aporte de oxígeno es espontáneo.
- No generan fangos.
- Aguantan bien las fluctuaciones de caudal o de carga contaminante.

- Están bien integrados dentro del paisaje, contribuyen al desarrollo de vida salvaje y tienen la posibilidad de ser utilizados para la concienciación y educación medioambiental.

A pesar de todas estas ventajas, se ha observado que:

- En países con clima templado durante el invierno disminuye la efectividad de depuración de estos sistemas, sobre todo en la eliminación de nitrógeno.
- La eliminación fósforo es baja y disminuye con el tiempo.
- Requieren grandes extensiones de terreno para alcanzar resultados satisfactorios.
- No pueden ser alimentados directamente con aguas residuales de altas cargas orgánicas o de sólidos suspendidos. Requieren pretratamientos, al menos, para eliminar un exceso de sólidos suspendidos que podría provocar la obturación del lecho en poco tiempo.

## 6.2.- Métodos de eliminación de Contaminantes.

Las prestaciones requeridas a las plantas depuradoras de aguas residuales urbanas son cada vez mayores: originalmente sólo parecía necesario procesar la materia orgánica y la materia en suspensión. Posteriormente, se ha visto necesaria la eliminación de los nutrientes (nitrógeno y fósforo). El siguiente paso es ya sin duda la inactivación de los organismos fecales, puesto que el reciclaje del agua se ve cada vez más necesario, especialmente en la zona mediterránea donde se impone su uso en una gestión integral de los recursos hídricos.

### 6.2.1.- Sólidos Suspendidos.

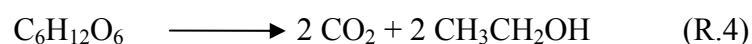
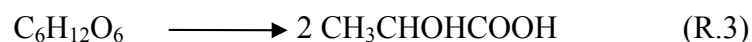
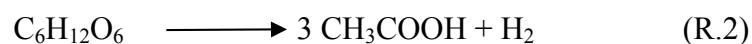
Se denominan sólidos en suspensión a aquellos sólidos que quedan retenidos en un filtro estandarizado de tamaño de poro  $1,2 \mu\text{m}$ . En los humedales se producen unos procesos físicos conocidos como filtración del medio granular consiguiendo así la eliminación de la materia en suspensión. Los materiales en suspensión son retenidos en la zona próxima al afluente, especialmente en el caso de los humedales horizontales. Su concentración decrece exponencialmente a lo largo de la instalación, realizándose la eliminación de la mayor parte de esta materia en el primer tercio del lecho del humedal. En humedales verticales la eliminación de materiales en suspensión se realiza cerca de la superficie, y los gradientes de concentración

son similares a los de flujo horizontal. En el caso de una concentración mayor de 50 miligramos por litro de materiales en suspensión, y si están constituidos por arenas o materiales orgánicos recalcitrantes, es necesario un pretratamiento. Su ausencia puede desembocar en una rápida colmatación del medio granular.

### 6.2.2.- Materia orgánica.

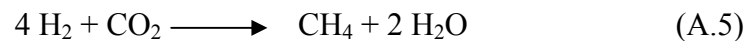
La materia orgánica presente en el agua residual se puede dividir en particulada y disuelta. En los sistemas horizontales, la materia orgánica particulada se deposita por filtración en la zona próxima al afluente. En los sistemas de flujo vertical, se deposita cerca de la superficie. Los procesos de fragmentación abiótica reducen el tamaño de las partículas, permitiendo su hidrólisis por enzimas extracelulares. Estas enzimas, procedentes de bacterias fermentativas facultativas y heterótrofas aeróbicas, asimilan los sustratos sencillos resultantes de esta hidrólisis. No es necesaria una hidrólisis previa para su asimilación en el caso de los sustratos sencillos existentes en el agua residual. Los ácidos resultantes se asimilan por bacterias sulfatorreductoras, metanogénicas, y por las heterótrofas aeróbicas.

La degradación de la materia orgánica disuelta se produce por microorganismos que forman la biopelícula mediante procesos aeróbicos y anaerobios. La degradación aeróbica se produce por la acción de bacterias aeróbicas heterótrofas. Un aporte insuficiente de oxígeno hace decaer rápidamente el crecimiento de este grupo de bacterias. La degradación anaeróbica se produce en varias etapas y en las zonas de humedal donde hay ausencia de oxígeno disuelto. El proceso es realizado por bacterias heterótrofas de tipo anaeróbico estricto o facultativo. En la primera etapa las moléculas complejas se transforman por fermentación en compuestos sencillos intermedios como ácido acético (R.2), ácido láctico (R.3), etanol (R.4) y gases como el CO<sub>2</sub> y el H<sub>2</sub>.

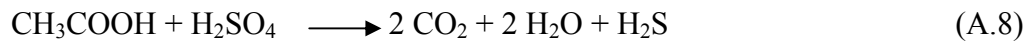
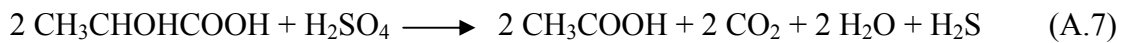


En una segunda etapa otros grupos de bacterias degradan los productos intermedios. En función del sustrato existente se pueden dar varios procesos, los más importantes son:

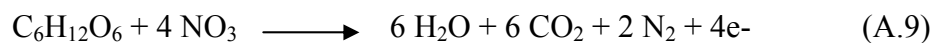
a) Metanogénesis:



b) Sulfatoreducción:



c) Desnitrificación:



Las bacterias aeróbicas son más eficientes ya que obtienen con un mismo substrato más energía que las bacterias anaeróbicas. El oxígeno necesario para la respiración aeróbica procede de la transferencia directa del aire o del transporte convectivo que realizan las plantas. En ausencia de oxígeno, las bacterias heterótrofas anaeróbicas, mediante desnitrificación, consiguen degradar la materia orgánica en un medio anaerobio, usando el nitrato como aceptor de electrones. (*García, J., Morató, et al, 2004*). Esta reacción anóxica está presente en humedales de flujo horizontal, puesto que se ha comprobado la eliminación de amoníaco y la ausencia de nitrato, evidenciando un rápido proceso de desnitrificación. No ocurre lo mismo en los humedales de flujo vertical, donde no se elimina el nitrato. El estudio de la producción de metano en los humedales subsuperficiales es importante ya que la presencia de concentraciones elevadas indica que el proceso no está operando de manera muy eficiente por culpa de una anaerobiosis muy acentuada. La profundidad del agua, el pH y la temperatura son de gran importancia en la producción de metano, generado en la zona carente de oxígeno y oxidado en su migración hacia la atmósfera por la presencia de oxígeno disuelto. (*García, J., Morató, et al, 2004*).

En la Tabla T1 se reflejan los resultados de un trabajo de investigación para un humedal profundo, de 0,5 m, y otro somero, con una profundidad de 0,3 m donde se observa la importancia relativa de las reacciones bioquímicas involucradas en la degradación de la materia orgánica en humedales subsuperficiales.

Profundidad	Respiración aeróbica	Desnitrificación	Sulfatoreducción	Metanogénesis
Somero	9,9	56,9	33,2	0
Profundo	5,7	0	89,4	4,9

Tabla T1. Porcentaje de materia orgánica eliminada en cada reacción en humedales subsuperficiales de tipo somero (0,3 m) y profundos (0,5m).

A grandes rasgos, se concluye que la eliminación de la materia orgánica en humedales someros se produce principalmente por desnitrificación seguida de la sulfatoreducción, mientras en humedales profundos, actúa principalmente la sulfatoreducción. Este hecho justifica que humedales someros obtengan efluentes de mejor calidad que los profundos ya que permiten una mayor reaeración (debido al aumento de la velocidad transversal del agua y a la poca profundidad) y una mejor distribución de las raíces y de los rizomas en el medio granular.

La eliminación de la materia orgánica en humedales artificiales alcanza rendimientos entre el 75 y 95 %, alcanzando fácilmente concentraciones en el efluente de 20 mg/l para la DBO y 60 mg/l para la DQO. (Kadlec, R.H., et al., 1996).

La gran mayoría de los contaminantes emergentes son de origen orgánico, y en un humedal artificial serán eliminados por las vías se han descrito anteriormente. La idoneidad de un humedal artificial para eliminar estos compuestos reside en que los elementos que lo componen generan un ambiente propicio para que puedan darse esos mecanismos pero de manera natural, con un relativamente bajo aporte energético y un también bajo mantenimiento.

La aireación del suelo y la ralentización del agua y sedimentación de los sólidos debido a las raíces, el aumento de la superficie disponible para la formación de la biopelícula (por los tallos y hojas sumergidos) además la presencia de vegetación, crea un gradiente de luz y da abrigo al humedal de manera que pueda seguir funcionando correctamente incluso a temperaturas por debajo de -40°C. (Kadlec et al., 2000).

La Mayoría de plantas de tratamiento de aguas convencionales no están diseñadas para eliminar los compuestos de tipo PPCP y otros contaminantes emergentes como medicamentos, los cuales son liberados a las masas de agua superficiales (Joss et al., 2006) donde a pesar de sus bajas concentraciones, los efectos ecotoxicológicos son impredecibles debido al gran número de compuestos presentes en su diseño como moléculas biológicamente activas. (Daughton and Ternes, 1999). Los humedales artificiales poseen la habilidad de eliminar algunos PPCP's (Conkle et al., 2008; Park et al., 2009) pero los mecanismos implicados no son

completamente conocidos. La coexistencia de varios microambientes dentro de un HA fomenta la biodiversidad microbiológica que pueden ofrecer distintos tipos de rutas metabólicas conducentes a la degradación de los contaminantes (PPCP's y medicamentos). Esta coexistencia tiene relación con la variación de los gradientes de parámetros físico-químicos (*Imfeld et al., 2009*). Algunas de éstas variaciones pueden ser generadas por los organismos que habitan estos HA. Aunque en los HA se observado la capacidad para eliminar PPCP's, en cierta medida, la configuración óptima para éste fin es aún desconocida.

Estudios realizados por la universidad de León (*María Hijosa-Valsero, et al., 2010*) con diferentes tipos de humedales artificiales, construidos a escala de laboratorio con medio metro cúbico de volumen y con diferentes configuraciones, funcionando al aire libre (1 metro cuadrado de superficie libre) durante nueve meses, sirvieron para evaluar la capacidad de eliminación de los productos farmacéuticos y productos de cuidado personal de las aguas residuales urbanas. Los HA diferían unos de otros en parámetros de diseño, es decir, la presencia de las plantas, las especies elegidas (*Typha angustifolia* vs *Phragmites australis*), la configuración del caudal (el flujo superficial vs flujo subsuperficial), la presencia o ausencia de un lecho de grava. y los tiempos de retención hidráulicos que variaron entre 2 y 3 días. Todos ellos fueron alimentados con el mismo influente procedente de la misma depuradora con la misma concentración de contaminantes. Los resultados obtenidos indicaron que la presencia de las plantas favorecían la eliminación de PPCP's en la siguiente medida:

Los anti-inflamatorios y analgésicos basados en el ketoprofeno tuvieron eficiencias de eliminación de entre el 11 y el 50% con una mejor eliminación en el tipo de humedal de flujo subsuperficial, superficial (ambos con lecho) y sin lecho, con macrófitos en flotación. Este dato fue obtenido en invierno, y a pesar de la baja insolación, pareció ser suficiente para la degradación del ketoprofeno del cual se cree que su degradación está relacionada con la fotocatalisis solar (*Lin and Reinhard, 2005; Pereira et al., 2007*). La eficiencia de la eliminación del Naproxeno varia entre 27-66% en invierno y 27-83% en Verano, siendo los HA de flujo subsuperficial los que mejores resultados obtuvieron.

El Ibuprofeno se eliminó con unas eficiencias de entre el 27-74% en invierno y el 6-96% en verano en el tipo de HA de flujo superficial, sin lecho, con macrófitos flotantes, seguido de los HA con 25 cm de lecho de grava y lámina de agua del mismo espesor.

El Naproxeno e Ibuprofeno mostraron eficiencias de eliminación variables en otro tipo de configuración de HA y dependientes de parámetros como la profundidad y el tipo de grava

que conforma el lecho, así como el flujo. (Matamoros et al., 2005; Matamoros and Bayona, 2006, Matamoros et al., 2009). Sólo el Diclorofenac, mostró una continuidad en la eficiencia de eliminación en cualquier tipo de humedal artificial, variando ésta entre el 17 al 26% en invierno y del 36 al 52% en verano. En cualquier caso, las tasas más altas de eficiencia de eliminación (65-96%) fueron obtenidas por un sistema híbrido de humedales conectados en serie (Hijosa-Valsero et al., 2010), y trabajando como tratamiento terciario (Matamoros et al., 2008a).

El ácido salicílico fue la sustancia más fácil de degradar por cualquier tipo de configuración de humedal, con eficiencias entre el 35 al 85% en invierno y entre 84 al 89% en verano. Así mismo las drogas estimulantes como la cafeína también presentaba una alta tasa de eficiencia en su eliminación por cualquier combinación de humedal, situándose entre el 23 al 58% en invierno y entre el 82 al 99% en Verano (Matamoros and Bayona, 2006; Conkle et al., 2008; Hijosa-Valsero et al., 2010; Matamoros et al., 2009).

En definitiva, algunos de los H.A. estudiados ofrecen, como mínimo, unas tasas de eficiencia en la eliminación tan buenas como las plantas de tratamiento de agua convencionales en la eliminación de PPCPs, ketoprofeno, ibuprofeno diclorofenac, carbamazepina, cafeína, etc.

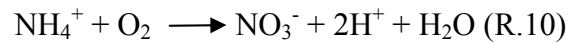
Algunos diseños eliminan mejor algunos contaminantes que otros. Por ejemplo, los HA de flujo superficial en lámina libre presentaron buenas tasas de eliminación para ketoprofeno, ibuprofeno y carbamazepina, mientras que los HA de evacuación del flujo por vía subsuperficial eliminaba eficientemente el ketoprofeno y el ácido salicílico.

### 6.2.3.- Nitrógeno.

El nitrógeno se puede encontrar en la naturaleza de diferentes formas: nitrógeno orgánico, nitrógeno amoniacal ( $\text{NH}_4^+$ ) o nitrógeno oxidado ( $\text{NO}_2^-$  y  $\text{NO}_3^-$ ). Los procesos que intervienen en la eliminación del amonio son la volatilización, adsorción, asimilación y nitrificación-desnitrificación. En los humedales artificiales, intervienen varios procesos, aunque el principal corresponde a la nitrificación, que corresponde a un proceso microbiano de transformación de dos fases que transforma el nitrógeno amoniacal en nitratos por oxidación. También intervienen la asimilación en plantas y la adsorción, pero en menor medida.



La velocidad de nitrificación depende directamente de la cantidad de oxígeno disuelto en el agua, en la ecuación (R.10) se puede observar la reacción que tiene lugar.



Se ha comprobado que existen diferentes concentraciones de amonio en función de la profundidad del lecho con concentraciones menores en la superficie. La adopción de sistemas combinados de humedales con distintas características de flujo permite mejorar la eliminación de nitrógeno. En los humedales verticales se obtienen muy buenos rendimientos de conversión del amonio a nitrato dado el carácter aeróbico de la gran parte del lecho. En general en estos sistemas, la nitrificación es total.

Otro proceso de eliminación de nitrógeno es la asimilación por parte de las plantas, generalmente de amonio ya que es el más abundante. El nitrógeno se incorpora a la biomasa y durante su senescencia anual, puede retornar al humedal, por este motivo se recomienda podar la vegetación justo antes de este periodo. Se puede conseguir por medio de las plantas entre un 10 y 20 % de eliminación de nitrógeno.

#### 6.2.4.- Fósforo.

De la misma manera que en los sistemas convencionales de depuración, la eliminación del fósforo es complicada, siendo en los diseños más habituales entre un 10 y 20 % del fósforo inicial. Los mecanismos de eliminación suelen ser de tipo biótico, asimilación por parte de las plantas y microorganismos, y abiótico, que incluye la adsorción por el medio granular. La pérdida de adsorción del material granular reduce la buena eficiencia inicial de eliminación del fósforo. En la actualidad parece que la mejor manera de eliminar el fósforo es incorporando en los sistemas de humedales procesos de precipitación, por ejemplo por adición de sales de aluminio (Arias, C.A. Y Brix, H., 2005). Aunque no es del todo recomendable la utilización de sales de hierro para la precipitación ya que puede dar lugar a sulfuro de hierro que da color negro al agua.

### 6.2.5.- Patógenos.

Los humedales construidos y especialmente los de flujo subsuperficial, favorecen la tendencia natural de las poblaciones microbianas mixtas a adherirse y acumularse formando las biopelículas o biofilms. Los microorganismos adheridos que forman parte del biofilm crecen, se multiplican y forman productos extracelulares poliméricos que conforman la propia matriz del biofilm desarrollando un papel fundamental en las distintas transformaciones de los principales contaminantes. Las poblaciones adheridas asimilan de 2 a 5 veces más glucosa y presentan tasas de respiración más elevadas que las células en suspensión (*Fletcher, et al., 1986*). Los patógenos microbianos, entre los que se incluyen a los helmintos, protozoarios, hongos, bacterias y virus, son de gran importancia en la elaboración de la calidad del agua. El indicador más utilizado es el de los coliformes fecales aunque también se han estudiado los estreptococos fecales, Salmonella, Yersinia, Pseudomonas y Clostridium. Todas estas bacterias junto con los virus decrecen a su paso por los humedales. De algunos protozoos y sus quistes, como Gardia y Criptosporidium, algunos helmintos, incluyendo los huevos del nemátodo Ascaris y varias especies de amebas, se conoce menos su comportamiento, aunque si se revela su disminución en el paso por los humedales. (*Rivera F. et al., China, 1994.*)

La eliminación de microorganismos es un proceso de gran complejidad ya que depende de factores como la filtración, la adsorción y la depredación. Su eliminación es claramente dependiente del tiempo de permanencia, en el que los humedales que disponen de TRH mayores ofrecen rendimientos superiores y del medio granular, ya que a menor tamaño de la grava mayor es la superficie disponible para la formación de la biopelícula, obteniéndose así mayor rendimiento en la eliminación. Retenciones largas en el sistema eliminará a patógenos que no tengan la capacidad de soportar largos periodos fuera del huésped. El paso del agua por fases aeróbicas y anaeróbicas, cambios de temperatura y PH, debilitarán y/o eliminarán a los microorganismos que no estén acostumbrados a éstos cambios de medio.

Otros mecanismos de eliminación, son fundamentalmente debidos a los procesos de sedimentación, filtración, absorción, depredación por nemátodos y protistas, ataque lítico por bacterias y virus y muerte por condiciones ambientales desfavorables, incluyendo la radiación UV y la temperatura. Por su parte los factores fisico-químicos que ayudan a la eliminación de bacterias son la oxidación, la adsorción y la exposición a compuestos tóxicos procedentes de otros mecanismos de depuración en el humedal.

### 6.3. Especies vegetales empleadas en los Humedales Artificiales.

El mayor beneficio de las plantas es la transferencia de oxígeno a la zona de la raíz. Su presencia física en el sistema (los tallos, raíces, y rizomas) permite la penetración a la tierra o medio de apoyo y transporte del oxígeno de manera más profunda de lo que llegaría naturalmente a través de la sola difusión. Lo más importante en los humedales FS es que las porciones sumergidas de las hojas y tallos muertos se degradan y se convierten en restos de vegetación, que sirven como sustrato para el crecimiento de la película microbiana fija que es la responsable de gran parte del tratamiento que ocurre.

Las plantas contribuyen al tratamiento del agua residual y escurrentía de varias maneras:

- Estabilizan el sustrato y limitan la canalización del flujo.
- Dan lugar a velocidades de agua bajas y permiten que los materiales suspendidos se depositen.
- Toman el carbono, nutrientes, y elementos de traza y los incorporan a los tejidos de la planta
- Transfieren gases entre la atmósfera y los sedimentos.
- El escape de oxígeno desde las estructuras subsuperficiales de las plantas, oxigena otros espacios dentro del sustrato.
- El tallo y los sistemas de la raíz dan lugar a sitios para la fijación de microorganismos.
- Cuando se mueren y se deterioran dan lugar a restos de vegetación.

Las plantas que frecuentemente se encuentran en la mayoría de los humedales para aguas residuales incluyen espadañas, carrizos, juncos, y juncos de laguna. Los juncos de laguna y las espadañas o una combinación de estas dos especies, son las dominantes en la mayoría de los humedales artificiales. También existen algunos sistemas con carrizos, siendo esta especie la dominante en los humedales artificiales europeos. Cuando se diseñan sistemas que específicamente buscan un incremento en los valores del hábitat, además de conseguir el tratamiento del agua residual, usualmente incluyen una gran variedad de plantas, especialmente para proporcionar alimentación y nido a las aves y otras formas de vida acuática.

Los efectos de la vegetación se pueden resumir en:

**Efectos físicos:** La vegetación distribuye y ralentiza la velocidad del agua lo que favorece la sedimentación de los sólidos suspendidos y aumenta el tiempo de contacto con el agua y la vegetación. La vegetación origina un importante gradiente de luz, viento y temperatura desde el suelo hasta el límite superior de dicha vegetación, disminuyendo la velocidad del viento, la luz, y amortiguando los cambios de temperatura permitiendo temperaturas más cálidas en invierno y más frías en verano.

En climas fríos la vegetación protege de la congelación, sobretodo en humedales subsuperficiales los cuales se han demostrado que pueden funcionar adecuadamente a temperaturas de  $-40^{\circ}\text{C}$ .

**Efectos sobre la conductividad hidráulica:** Aunque inicialmente se proponía que las raíces de la vegetación favorecerían la conductividad hidráulica mediante su desarrollo y la creación de canales una vez las raíces muriesen se ha comprobado posteriormente que la conductividad disminuye en la zona ocupada por las raíces lo que provoca un mayor flujo en las zonas más profundas.

**Superficie para la biopelícula:** En sistemas FS los tallos y hojas sumergidos aumentan la superficie de la biopelícula encargada de la eliminación de los contaminantes, por lo que la cantidad de vegetación en el sistema debería estar relacionada con el rendimiento del mismo. En sistemas FSS son las raíces las que sirven de soporte para la biopelícula junto al material granular. Se espera que la biopelícula mejore los procesos ya que el funcionamiento del sistema depende de la abundancia de bacterias del mismo.

**Aireación de la rizosfera:** Una adaptación importante, presentes un muchas plantas de los humedales es el desarrollo de un tejido tubular poroso (aerénquima) en hojas y tallos que permite el transporte de oxígeno a la rizosfera. Este oxígeno transportado incrementa el potencial redox del sustrato, siendo más favorable para el crecimiento de la raíz y permite la reoxidación y precipitación de iones tóxicos como el manganeso.

Aunque se piensa que las plantas ayudan a la desnitrificación por la capacidad de llevar oxígeno a las raíces, otros autores argumentan que la oxigenación afecta primeramente al tejido de la raíz, no al sedimento, y que el oxígeno que entra al sedimento es normalmente consumido instantáneamente por los microorganismos y no airean la rizosfera como se creía inicialmente. De todos modos, las dificultades de estas medidas y la variabilidad de resultados podrían indicar que los valores medidos están subestimados.

En conclusión, pese a que es probable que las plantas no aporten el oxígeno suficiente para degradar la materia orgánica o nitrificar de forma significativa el agua residual, se comprueba que sus efectos sobre la microbiología y funcionamiento de la rizosfera es significativo en condiciones naturales.

**Eliminación de nutrientes:** En general, la asimilación de nutrientes por la vegetación parece explicar, en el mejor de los casos, una eliminación del 10 % del fósforo y el 25% del nitrógeno. No obstante, el efecto puede ser importante en aguas poco cargadas.

La mayor parte de los nutrientes acumulados vuelve al agua cuando muere la planta, salvo algunos que quedan retenidos en la materia recalcitrante, por eso, es muy importante cosechar periódicamente.

**Liberación de sustancias por la raíz:** Las plantas liberan diversos compuestos orgánicos a través de sus raíces y hojas. Algunos con propiedades alelopáticas que evitan el crecimiento de otras especies y otra gran variedad de compuestos con diferentes propiedades. Estos compuestos orgánicos liberados por las plantas suponen entre el 5% y el 25% del carbono fijado fotosintéticamente, y podrían actuar como fuente de carbono para bacterias desnitrificantes y otros microorganismos de la rizosfera, influyendo sobre la estructura de las comunidades microbianas que en ella se desarrollan. También se ha descrito en algunos estudios la liberación de sustancias antibióticas por parte de las raíces.

Otro aspecto de interés es el efecto que puede tener el empleo de una o más especies en el tratamiento. Según algunos manuales, para sistemas FS debería favorecerse la mayor diversidad de especies posibles ya que ello permite una mayor estabilidad a largo plazo frente a perturbaciones (por ejemplo plagas), aumenta la superficie colonizada por las bacterias y mejora el valor ecológico del humedal. Sin embargo, una mayor biomasa heterogénea también tendrá un efecto negativo por la mayor producción de necromasa y su degradación.

En sistemas de FSS, aunque algunos experimentos demuestran mejores rendimientos a corto plazo en policultivos, se acepta que a largo plazo el policultivo acentuaría la disminución de conductividad hidráulica del sistema disminuyendo la vida activa del mismo, por ello dentro del mantenimiento de estos sistemas se incluye la eliminación de la potencial vegetación oportunista.

### 6.3.1. Elección de las plantas.

Criterios para la selección de la vegetación plantada en un humedal se basa en:

- Se escogerán plantas adaptadas a la climatología de la zona en la que se desarrolle el proyecto. Las especies locales resultan generalmente las más adecuadas.
- Se localizarán especies que toleren los contaminantes de las aguas tratadas.
- Serán especies de gran crecimiento, tendiendo a alcanzar la mayor biomasa posible, puesto que así se consigue una mayor asimilación de nutrientes. Igualmente han de poseer un vigoroso sistema radicular para facilitar el crecimiento de la biopelícula y de la propia planta.
- Poseerán un buen sistema de aporte de oxígeno hacia las raíces para facilitar la nitrificación y los procesos aeróbicos.

A la hora de elegir las plantas a utilizar se tienen en cuenta además otros factores condicionantes:

- Tipo de humedal
- Temperatura
- Superficie del humedal o humedales si son varios.
- Profundidad de la instalación
- Composición de los vertidos al humedal
- Evolución de los rizomas
- Necesidad o no de recolección periódica de la vegetación.
- Tipo de sustrato

Según la naturaleza de las especies se diferencian varios sistemas que se describen a continuación:

#### **Sistemas de macrófitas flotantes o anfitos.**

Consisten en estanques o canales, sin sustrato ni impermeabilización, de profundidad variable (0,4-1,5 m.), alimentados con agua residual en los que se desarrolla una especie flotante. La biomasa producida se recolecta generalmente con frecuencia para mantener las máximas tasas de productividad y eliminar del humedal los nutrientes incorporados.

Los mecanismos de depuración de contaminantes son análogos, en ciertos aspectos, a los que se producen en una laguna de estabilización, aunque las condiciones particulares de los sistemas cubiertos con plantas flotantes hacen que se produzcan en ellos procesos claramente específicos. La eliminación de sólidos se realiza por decantación natural, produciéndose también una retención en la zona radicular de las plantas si ésta es lo suficientemente extensa.

La sedimentación en estos sistemas resulta muy efectiva ya que la cobertura de la superficie por las plantas da lugar a menos turbulencias en el agua. Asimismo, al existir una limitación a la entrada de luz en la lámina de agua no se produce desarrollo de algas, lo que reduce también la concentración final de sólidos en suspensión del efluente. Sin embargo, esto provoca que no haya un aporte de oxígeno al agua directamente (como sería el caso de las plantas sumergidas), ya que el intercambio gaseoso se realiza fundamentalmente en el aire. De esta forma las condiciones para la degradación de la materia orgánica no resultan especialmente favorables, por lo que en muchos casos los métodos con plantas flotantes se han concebido como un tratamiento terciario de los efluentes.



Jacinto de agua  
(*Eichhornia crassipes*)

La elevada capacidad de absorber nutrientes de las especies flotantes se ha reconocido desde muy antiguamente. La facilidad de recolección, la alta productividad de algunas de estas especies y el alto contenido en N y P de sus tejidos, hacen que estas plantas resulten muy adecuadas para reducir el nivel de nutrientes de los efluentes.

Entre estas especies existe una amplia diversidad variando desde plantas grandes con rosetones de hojas aéreas o flotantes y un sistema radicular sumergido bien desarrollado hasta minúsculas plantas que flotan en superficie con pocas o ningunas raíces:

Jacinto de agua (*Eichhornia crassipes*).

Es una planta nativa de Sudamérica, extendida actualmente por todas las regiones cálidas del mundo. La temperatura óptima para su crecimiento es de 25-30° C, cesando este a 10° C y produciéndose la muerte de la planta en condiciones de helada.

Jacinto de agua (*Eichhornia crassipes*)

Esta planta tiene rendimientos de 150 t (materia seca)/ha/año, en zonas cálidas y de 40 - 50 en áreas más templadas como el Sur de Francia.

Esta elevada productividad puede atribuirse a la capacidad de elongación de tallos y peciolo que, en poblaciones de alta densidad, pueden alcanzar hasta 1,5 m. Los microorganismos asociados a la zona radicular contribuyen de forma significativa a la reducción de la

DBO del agua ya que aprovechan el oxígeno transportado desde las hojas a las raíces de las plantas. Así, la eficiencia en eliminación de materia orgánica está directamente relacionada con la densidad de cobertura y la profundidad del agua.

Igualmente, los procesos de nitrificación, al necesitar oxígeno, se producen sobre todo en la superficie de las raíces, con lo cual las pérdidas de N por nitrificación/desnitrificación serán mayores cuanto mayor contacto exista en el agua y el sistema radicular.

En cuanto al fósforo, el jacinto elimina entre el 30-50 % presente en las aguas residuales. Debido a que la relación N/P en los tejidos (6:1) es generalmente mayor que la relación N/P de las aguas residuales, el nitrógeno es eliminado más eficazmente que el fósforo.

Lentejas de agua (*lemna*, *spirodella*, *wolffia* y *wolffiella*).

Lentejas de agua (*lemna*, *spirodella*, *wolffia* y *wolffiella*)

Las lentejas de agua son más tolerantes al frío que otras hidrófitas flotantes (*Eichornia*, *Salvinia*, *Pistia*). Estas tienen una distribución geográfica más amplia que los jacintos de agua y son capaces de crecer a temperaturas más bajas (1-3 °C).

El pequeño tamaño de estas plantas hace que su productividad sea reducida. En el Sur de Francia, en cultivos de *Lemna* realizados sobre aguas residuales

se han obtenido producciones de 2-4 t (materia seca)/ ha / año, con 3-4 recolecciones durante el período de crecimiento. A pesar de esta baja productividad, estas especies pueden ser de interés, debido a que presentan una serie de buenas características:



- Fácil recolección por barrido de superficie.
- Amplio período de crecimiento en climas templado-fríos.
- Buena capacidad de asimilación de elementos nutritivos.
- Biomasa muy adecuada para alimentación animal debido a sus elevados contenidos proteicos (18-28 % en Lemna y hasta 40 % en Spirodella).



Lentejas de agua (lemna, spirodella, wolffia y wolffiella)

Comparado con el jacinto, las lentejas de agua juegan un papel menos directo en el tratamiento del agua residual. La zona radicular reducida en estas plantas hace que el sustrato para un crecimiento asociado de microorganismos sea pequeño. Parece que la principal función de las lentejas de agua en un sistema de depuración es la de proporcionar una cubierta superficial a los estanques más que contribuir directamente a la eliminación de contaminantes.

### **Sistemas con macrófitas sumergidas o limnófitos**

Las plantas acuáticas de este tipo crecen sumergidas en el agua, aunque la mayoría de las especies producen órganos reproductores aéreos o flotantes.

Podemos encontrar especies de baja productividad que crecen en aguas oligotróficas (*Isoetes lacustris* y *Lobelia dortmana*) y especies de alta productividad capaces de crecer en aguas eutróficas (*Elodea canadienses*). Este tipo de macrófitas sólo desarrolla un crecimiento adecuado en aguas bastante oxigenadas y por tanto, no pueden usarse en tratamientos de aguas residuales que presentan un contenido elevado de materia orgánica en las que la degradación microbiana conduce a condiciones altamente anóxicas. El hecho de que sean poco productivas se puede relacionar principalmente con las bajas intensidades de luz de su hábitat. Además, en aguas con contaminación orgánica, la producción de estas plantas suele reducirse mucho, hasta el 90 % respecto a zonas no contaminadas. Un problema adicional al de la baja productividad es la dificultad de recolección de la biomasa, pareciendo el sistema más factible para la utilización de peces herbívoros.

Todo ello hace que las hidrófilas sumergidas resulten en principio poco adecuadas para el tratamiento de aguas residuales aunque es posible que puedan tener aplicaciones en casos concretos, como en zonas abiertas en humedales de flujo superficial.

### Sistemas con macrófitas emergentes o helófitos.

Las plantas emergentes o helófitas son plantas anfibias que viven en aguas poco profundas arraigadas en el suelo, cuyos tallos y hojas emergen fuera del agua, pudiendo llegar hasta alturas de 2 o 3 m. Son plantas vivaces cuyas hojas se secan en invierno, rebrotando en primavera a partir de órganos subterráneos como los rizomas, que persisten durante el periodo frío. En la Tabla T2. Se muestran algunas de las especies emergentes más utilizadas en estudios de depuración de aguas residuales. En general se trata de plantas con hojas y tallos aéreos y con un extenso sistema de raíces y rizomas.

Familia	Nombre científico
Ciperáceas	Carex sp. Eleocharis sp. Scirpus lacustris
Gramíneas	Glyceria fluitans & Phragmites australis
Iridáceas	Iris pseudacorus
Juncáceas	Juncus sp.
Tifáceas	Typha sp.

Tabla T2. Especies utilizadas en los humedales con plantas emergentes.

Estas plantas son altamente productivas en comparación con las sumergidas, esto puede ser atribuido a los factores asociados con su hábitat y al biotipo. La parte fotosintética es aérea, lo que evita la atenuación de la luz y los problemas de intercambio de gases del medio acuático. Su zona basal está enraizada en un sustrato saturado por lo que estas plantas no sufren nunca una limitación por agua. Además, están adaptadas a tolerar las condiciones anaerobias que se producen normalmente en suelos encharcados ya que poseen un parénquima tubular-poroso (aerénquima) que se extiende desde las hojas hasta las partes sumergidas y que facilita la difusión de O<sub>2</sub> a las raíces. Este aporte de oxígeno en la rizosfera incrementa el potencial redox del sustrato, siendo éste más favorable para el crecimiento de la raíz y permitiendo que iones tóxicos como el manganeso puedan ser reoxidados y precipitados en el suelo.

De esta forma, se produce un tratamiento bacteriano mixto ya que se origina una coexistencia de zonas aeróbicas, en la proximidad de los rizomas y raíces, con zonas anóxicas, lo que favorece la eliminación de nitrógeno por nitrificación / desnitrificación. La generación de nitrato en las zonas aerobias y su consumo en las partes anaerobias origina un gradiente de concentración de este elemento que da lugar a una migración constante de nitratos.

Existen tres macrófitas que han sido ampliamente utilizadas en la construcción de humedales, por su vigoroso crecimiento, por el hábito de arraigamiento y sobretodo por si extendida disponibilidad.

### Espadaña (*Typha* spp.).

Tiene un vigoroso crecimiento, siendo capaces de prosperar bajo diversas condiciones ambientales y fáciles de propagar. Los rizomas pueden ser recogidos y plantados y producirán plantones en un período de



*Typha* spp. (Espadaña)

crecimiento. La *Typha* no suele profundizar sus raíces más allá de 30 cm.



*Typha* spp. (Espadaña)

Este hecho provoca que no sean tan eficaces como los juncos en la oxigenación de lechos de grava más profundos.

### Juncos (*Scirpus* sp.).

También crecen en un rango amplio tanto en aguas costeras como en interiores, aunque no son



*Scirpus* (Juncos)

tan vigorosas ni están tan extendidas como la espadaña. Son muy eficientes en la eliminación de nitrógeno y toleran un amplio rango de



*Scirpus* (Juncos)



pH. Sus raíces son capaces de penetrar a una profundidad de 70 cm. A 1 m o más, y son, por ese motivo, muy útiles en la oxigenación de las zonas más profundas del lecho de grava (de un flujo subsuperficial). Son plantas capaces de vivir en condiciones inusuales de inundación.

Carrizo (*Phragmites australis*).

Son plantas anuales altas con raíces rizomatosas perennes que normalmente penetran a una profundidad de 45 cm. Su rango de altura está entre 1,8 y 4 m., presentando flores en espiguilla de Julio a Octubre.

El carrizo ha sido ampliamente utilizado en Europa siendo plantas muy efectivas en la transferencia de oxígeno debido a la profundidad de penetración de las raíces. El aprovechamiento del carrizo es muy variado y se puede utilizar para techados, cercados, como material aislante en construcción y recibiendo un cierto procesamiento como fibra de papel y compost.



Phragmites australis (Carrizo)



Phragmites australis (Carrizo)

Existen otras especies recomendables para los humedales artificiales que se elegirán teniendo en cuenta los diversos factores condicionantes. En las Tablas T3 y T4. se muestran las más susceptibles de encontrarse en ese medio.

Helófitos	Limnófitos	Anffitos
Scirpus validus	Ceratophyllum submersum	
Scirpus lacustris lacustris Scirpus lacustris	Ceratophyllum demersum	Lemna trisulca Lemna gibba
tabernae montani Scirpus pungens	Miriophyllum spicatum	Lemna minor Potamogeton
Phragmites australis	Miriophyllum verticillatum	gramineus
Typha latifolia Typha domingensis	Miriophyllum alterniflorum	Polygonum amphibium
Lytbrum salicaria Sparganium erectum	Zannichellia palustris Elodea	
Phalaris arundinacea Iris pseudacorus	canadensis Potamogeton lucens	
Carex riparia	Potamogeton crispus	Nuphar lutea
Carex vesicaria	Potamogeton pectinatus Trapa	
Carex paniculada lusitanica	natans	
Lycopus europaeus	Hottonia palustris	

Tabla T3. Posibles plantas susceptibles de formar parte de humedales artificiales.

Una de las plantas que han sido capaces de establecerse en amplias variaciones de humedades edáficas es *Phalaris arundinacea* que debido a su buena estructura radicular ha sido utilizada para estabilizar diques pantanosos. Es una buena fuente de comida para la fauna salvaje.

Helófitos	Limnófitos	Anffitos
Scirpus validus	Ceratophyllum submersum	
Scirpus lacustris lacustris Scirpus lacustris	Ceratophyllum demersum	Lemna trisulca Lemna gibba
tabernae montani Scirpus pungens	Miriophyllum spicatum	Lemna minor Potamogeton
Phragmites australis	Miriophyllum verticillatum	gramineus
Typha latifolia Typha domingensis	Miriophyllum alterniflorum	Polygonum amphibium
Lytbrum salicaria Sparganium erectum	Zannichellia palustris Elodea	
Phalaris arundinacea Iris pseudacorus Carex	canadensis Potamogeton lucens	
riparia	Potamogeton crispus Potamogeton	Nuphar lutea
Carex vesicaria	pectinatus Trapa natans	
Carex paniculada lusitanica	Hottonia palustris	
Lycopus europaeus		

Tabla T4, Posibles especies vegetales para la implantación en un humedal

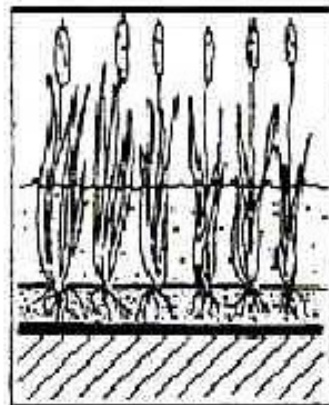
Otra planta utilizada para la biofiltración de terrenos húmedos y otras áreas expuestas a las variaciones de humedad, es *Carex nebradensis*. Esta planta, ampliamente distribuida, es tolerante a pH básicos, y tiene un rizoma poderoso por lo que es un excelente estabilizador de suelos.

#### 6.4. Características hidráulicas y tipos de Humedales Artificiales.

Según el régimen hídrico existen dos tipos de sistemas de humedales artificiales desarrollados para el tratamiento de agua residual: Sistemas a Flujo Libre (FWS) o superficial (FS) y Sistemas de Flujo Subsuperficial (SFS) dentro del cual se pueden encontrar de flujo horizontal (FSSH) y vertical (FSSV). Además, pueden existir combinaciones entre estos para formar sistemas híbridos.

En los casos en los que se emplean para proporcionar tratamiento secundario o avanzado, los sistemas FWS suelen consistir en balsas o canales paralelos con la superficie del agua expuesta a la atmósfera y el fondo constituido por suelo relativamente impermeable o con una barrera subsuperficial, vegetación emergente, y niveles de agua poco profundos (0,1 a 0,6 m).

Sistema a flujo libre (FWS)

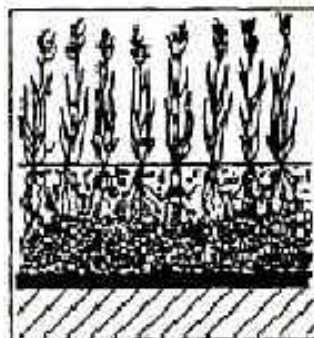


El nivel de agua esta sobre la superficie del terreno; la vegetación esta sembrada y fija y emerge sobre la superficie del agua; el flujo de agua es principalmente superficial.

Plantas y Agua

Suelo  
Impermeabilización  
Suelo natural

Sistema de flujo subsuperficial (SFS)



El nivel del agua esta por debajo de la superficie del terreno; el agua fluye a través de la cama de arena o grava; las raíces penetran hasta el fondo de la cama

Plantas

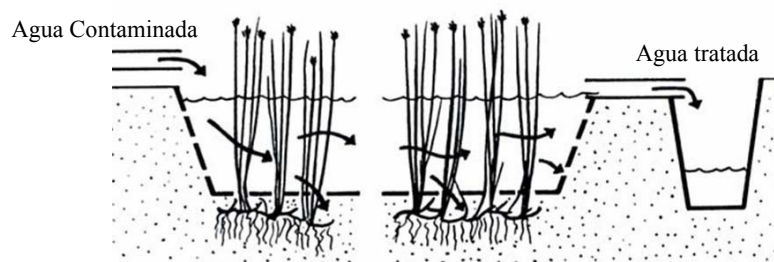
Suelo, arena y grava  
Impermeabilización  
Suelo natural

Tipos de humedales construidos, típicamente usados para tratamiento de aguas residuales

#### 6.4.1.- Sistemas de flujo libre o superficial (FS).

Consisten en canales o balsas de poca profundidad (0.1 a 0.6 m) construidas sobre el terreno con algún tipo de barrera que confine el sistema y evite filtraciones, que contienen un lecho de grava o arena para soportar las raíces de la vegetación emergente y a través de los cuales circula agua residual. La superficie de agua está expuesta a la atmósfera y la trayectoria del flujo es horizontal. Son utilizados principalmente para tratamientos terciarios y, en algunos casos, para secundarios. Ejemplo de estos sistemas son las lagunas o zanjas vegetadas, lagunas en balsa y pantanos artificiales, existiendo siempre una superficie de agua libre. A los sistemas FS normalmente se les alimenta agua residual pretratada, con algún tipo de tratamiento físico, de forma continua. El tratamiento se produce durante la circulación del agua a través de los tallos y raíces de la vegetación emergente. La exposición del agua a la atmósfera hace que el diseño adecuado de estos sistemas sea crucial para evitar problemas derivados de una posible sobrecarga del sistema, tales como aparición de olores y plagas de insectos.

Los sistemas de flujo superficial también se pueden diseñar con el objetivo de crear nuevos hábitats para la fauna y flora o para mejorar las condiciones de humedales naturales próximos. Esta clase de sistemas suele incluir combinaciones de espacios abiertos y zonas vegetadas e islotes con la vegetación adecuada para proporcionar hábitats de cría para aves acuáticas.



Humedal artificial de flujo superficial.

#### 6.4.2.- Sistemas de flujo subsuperficial (FSS).

El humedal artificial de flujo subsuperficial consiste igualmente en una balsa o canal impermeabilizado del exterior, que se encuentra relleno de un material sólido poroso ocupando casi toda su profundidad. El agua residual circula a través del medio poroso y siempre por debajo de la superficie del mismo. Como medio poroso, se suele utilizar rocas o grava. Además

de tener medio soporte, estos sistemas funcionan con vegetación emergente, cuyo papel es fundamental para su buen funcionamiento.

La circulación del agua a través del suelo o material de soporte parece ser siempre más efectiva que la circulación de superficie para muchos de los mecanismos de degradación de los contaminantes presentes en las aguas residuales. Durante el paso del agua residual a través del lecho poroso, se produce un contacto con zonas aerobias, anóxicas y anaerobias. La zona aerobia se encuentra en las zonas muy cercanas a la superficie y alrededor de las raíces y rizomas de las plantas. Los microorganismos que degradan la materia orgánica se encuentran formando una biopelícula alrededor de la grava y de las raíces de las plantas. Por lo tanto, cuanto mayor sea la superficie susceptible de ser ocupada por la biopelícula, mayor será la densidad de microorganismos y mayor el rendimiento del sistema. Este hecho hace que el área requerida sea menor que en los humedales de flujo superficial pero con un mayor coste debido al uso de una mayor cantidad de medio poroso. Además, con este sistema, se evitan problemas como posibles plagas de insectos, olores y, en climas fríos, aportan una mayor protección térmica.

Dentro de los humedales de flujo subsuperficial, como se enumeró anteriormente, se puede encontrar dos tipos de flujo: horizontal (FSSH) y vertical (FSSV).

Los primeros trabajan con una alimentación continua realizada a lo largo de uno de los laterales. La recogida del agua depurada se realiza en la parte inferior del lado opuesto al de la alimentación. Como se ve en la figura 2, el nivel de agua es regulado con una tubería flexible manteniendo en todo momento el lecho saturado de agua.

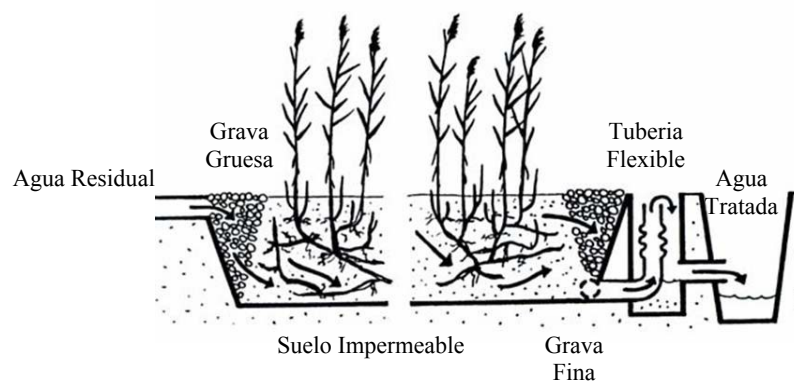


Fig.2 Sección transversal de un sistema de flujo subsuperficial horizontal

En los de flujo vertical, como se observa en la figura 3, la alimentación se realiza distribuida uniformemente y habitualmente por cargas por toda la superficie, y la recogida a lo largo de todo el fondo. La tubería flexible, o no existe, o está en la posición más baja para



mantener unas condiciones insaturadas en el medio poroso. Con este sistema, se consigue un mayor contacto entre el agua residual y el aire dentro de los poros, por lo tanto, mejores rendimientos en aquellos mecanismos aerobios que tuvieran lugar debido a un mayor aporte de oxígeno. Presenta los inconvenientes de que su operación es más compleja, un poco más cara y que no han sido tan estudiados como los horizontales.

Los humedales artificiales con flujo subsuperficial son muy eficientes en lo referido a costo, consumo energético y mantenimiento, si los comparamos con sistemas convencionales. Desde el punto de vista de los costes, que un sistema FSS sea competitivo frente a uno FS, para pequeñas comunidades y caudales, es difícil, pero esto siempre dependerá de los costos de la tierra, del tipo de impermeabilización que se requiera y el tipo y disponibilidad del material granular empleado.

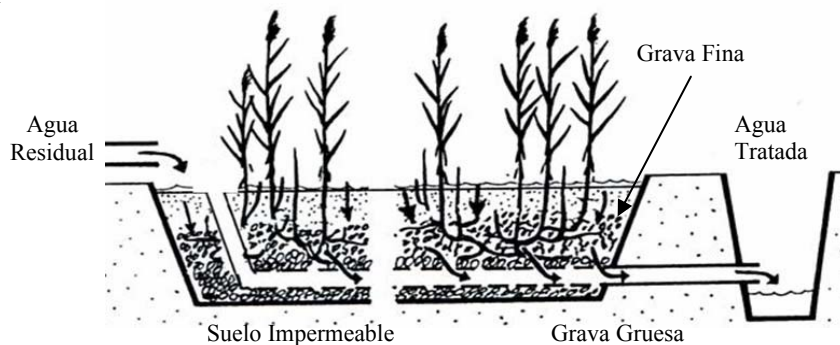
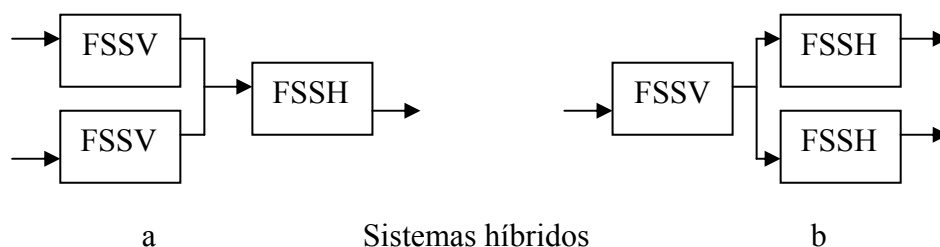


Fig.3 Sección transversal de un sistema de flujo subsuperficial vertical

### 6.5.- Ventajas de los sistemas híbridos.

Aprovechando las diferentes características de los diferentes tipos de humedales, se pueden combinar los humedales artificiales FSSH y FSSV para formar los sistemas híbridos. Las combinaciones más usadas son las mostradas a continuación.



En ambas configuraciones, se trata de aprovechar las diferentes condiciones oxidativas que están presentes en los humedales. Mientras que en los humedales FSSV predominan los procesos aerobios (respiración aerobia, nitrificación), debido al mayor contacto aire-agua en

las zonas insaturadas del lecho; en los humedales FSSH predominan los procesos anóxicos (desnitrificación) y anaerobios (reducción del sulfato, fermentación,...), debido al menor contacto aire-agua al estar el lecho saturado de agua. Por lo tanto, con esta alternancia se logra favorecer la eliminación de algunos contaminantes, en especial, la del nitrógeno.

En estudios anteriores (Mena *et al.*, 2008), se simularon los resultados obtenidos por un sistema híbrido con la configuración 2 FSSV + 2 FSSV + 1 FSSH, es decir, configuración tipo a), tal y como se muestra en la figura 4, obteniéndose los resultados representados en la figura 5.

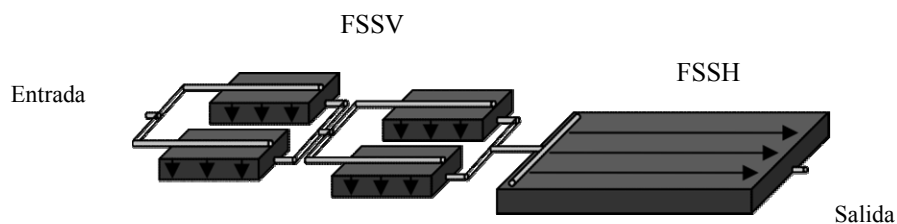


Fig.4 Esquema sistema híbrido (Mena y col., 2008).

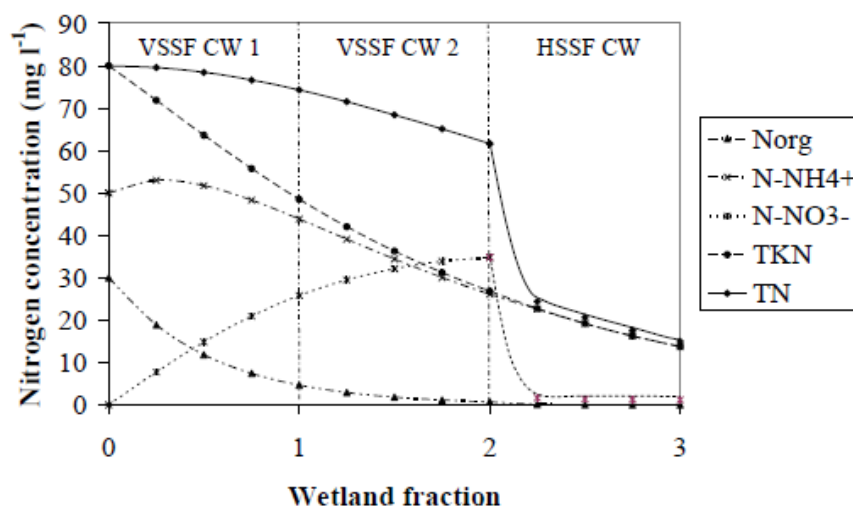


Fig.5 Perfiles de las concentraciones de los contaminantes en un sistema híbrido (Mena y col., 2008).

En el esquema a), tal y como se observa en la figura 5, en los humedales verticales se logra hidrolizar y nitrificar el nitrógeno amoniacal para obtener nitratos, que serán utilizados como aceptores finales (desnitrificación) en el humedal horizontal formándose nitrógeno gas ( $N_2$ ), que se escapa a la atmósfera constatando la eliminación del nitrógeno del agua residual.

El esquema b) se desarrolló para solucionar dos posibles problemas que pueden surgir en el esquema a. En los procesos aerobios de los humedales FSSV, debido a sus altas eficiencias energéticas, es posible que se consuma casi la totalidad de la materia orgánica, inhibiendo la desnitrificación posterior en el humedal FSSH por falta de sustrato. Además, los humedales FSSH soportan aguas con mayor cantidad de sólidos, se obturan menos, en previsión de que el pretratamiento para eliminar los sólidos sea deficiente. Estos dos problemas se solucionan situando el humedal FSSH por delante de los FSSV y recirculando una pequeña cantidad del efluente de los FSSV. Este sistema es un poco más complejo y requiere un mayor gasto energético debido a la necesidad de colocar una bomba.

## **7.- Resumen y conclusiones.**

La cantidad de agua que hay en el planeta ocupa el 70% de la superficie terrestre. Sin embargo alrededor del 97% de esta agua está en los mares y océanos y además es salada, por lo que no se puede usar ni para la agricultura, ni para la mayor parte de las actividades humanas. El 3% del agua restante es dulce pero casi toda ella está en los hielos de los polos, en los glaciares, en depósitos subterráneos o en otros lugares de difícil acceso. Por todo esto sólo un 0,003% de la masa total de agua del planeta es aprovechable para los usos humanos.

El agua sigue un ciclo de evaporación, precipitación, vuelta a mares y océanos, por lo que permite una continua purificación. Por esta razón, si no se contamina o se agota a un ritmo mayor del que necesita para limpiarse o para recargar sus lugares de almacenamiento, habrá un suministro continuo y accesible de agua de buena calidad. Lamentablemente, en muchas ocasiones se está perturbando el ciclo de renovación del agua. Por esta razón UNESCO, en la década de 1990, dejó de catalogar el agua como un recurso renovable.

Por todo ello, no se puede permitir contaminar en lo más mínimo cualquier masa de agua y al mismo tiempo se debe procurar reciclar y reutilizar el agua en la medida de lo posible.

Actualmente existen multitud de contaminantes y subproductos de procesos industriales que van al agua. Desde productos como disolventes, plaguicidas, restos de productos de limpieza industrial, hasta productos domésticos que usamos en el día a día (limpiadores, productos de cosmética, perfumes, jabones etc.) y de los más peligrosos, los medicamentos puesto que éstos confieren resistencia a microorganismos como es el caso de los antibióticos o derivados de medicamentos hormonales que producen alteraciones sexuales en las especies y

afectar en general al sistema endocrino. A este grupo de contaminantes se les conoce como contaminantes emergentes.

A pesar de que estos contaminantes emergentes presentan altas tasas de transformación/eliminación que pueden compensar su introducción continua en el ambiente, es necesario incrementar el conocimiento sobre el origen, la transformación y los efectos de esta nueva generación de contaminantes, para proponer los mecanismos de tratamiento de agua, con el fin de garantizar una calidad idónea y sin efectos para la salud humana y los organismos acuáticos. Tal y como se ha comentado anteriormente, la principal vía de entrada de contaminantes emergentes al medio ambiente acuático son las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDARs). La mayoría de los contaminantes orgánicos conocidos se eliminan en mayor o menor medida mediante los métodos tradicionales de tratamiento de agua (primario o físico-químico y secundario o biológico) y en mayor grado, mediante los tratamientos terciarios (ozonización, filtración con carbón activo, etc.), cada vez mas aplicados.

No obstante, hay otros que no resultan eliminados y permanecen en las aguas residuales de salida de las EDARs, como es el caso de algunos fármacos. Otra posibilidad es que los compuestos resulten sólo parcialmente degradados y formen subproductos aun más tóxicos que los compuestos originales, como es el caso de los detergentes de tipo alquilenol etoxilado.

En nuestro país, la mayoría de las EDARs incluyen tratamiento primario y secundario. Sin embargo, diversos estudios han demostrado que el uso de tecnologías avanzadas para el tratamiento de aguas residuales, como los bioreactores de membrana (MBR), la nanofiltración/ultrafiltración y la Osmosis inversa, así como las tecnologías que emplean procesos de oxidación avanzada, entre otras, pueden ser una solución muy eficaz y viable para garantizar una mejor eliminación y depuración de las aguas, pero éstas instalaciones son caras y consumen energía eléctrica de manera continua para su funcionamiento. En cambio existen sistemas alternativos como son los humedales artificiales con un bajo mantenimiento y nulo consumo energético, que producen escasos residuos durante la fase de operación, con bajo impacto sonoro, una excelente integración en el medio natural y con una capacidad de regulación del sistema. y contrastada eficiencia en la eliminación de los contaminantes emergentes. Destaca la gran extensión de terreno necesaria como inconveniente principal. La tendencia en el diseño es combinar los distintos tipos de flujo en los humedales y potenciar la diversificación de zonas en el humedal, produciendo así el máximo número de reacciones que

favorecen la eliminación de diferentes contaminantes buscando al mismo tiempo un equilibrio en el sistema que minimice su mantenimiento.

### **Conclusiones:**

Como se ha visto en este estudio, los humedales artificiales han demostrado una eficacia probada en la eliminación de contaminantes comunes y emergentes, en éstos últimos precisamente, se ha comprobado cómo en verano, las tasas de eliminación eran al menos tan altas como en las estaciones de depuración de aguas residuales convencionales, y en invierno la presencia de vegetación, da abrigo al humedal de manera que pueda seguir funcionando correctamente incluso a temperaturas por debajo de  $-40^{\circ}\text{C}$ . (Kadlec et al., 2000). obteniendo muy buenos resultados combinando distintos tipos de flujos en humedales (Hijosa-Valsero et al., 2010). Así pues se ha obtenido resultados de eliminación entre el 11 y el 50% para anti-inflamatorios y analgésicos basados en el ketoprofeno; Entre 27-66% en invierno y 27-83% en verano para la eliminación del naproxeno; Entre el 27-74% en Invierno y el 6-96% en verano para el Ibuprofeno; Entre el 35 al 85% en invierno y entre 84 al 89% en verano para el ácido salicílico (que fue la sustancia más fácil de degradar por cualquier tipo de configuración de humedal); Y entre el 23 al 58% en invierno y entre el 82 al 99% en verano en la degradación de cafeína. (Matamoros and Bayona, 2006; Conkle et al., 2008; Hijosa-Valsero et al., 2010; Matamoros et al., 2009). Estos resultados fueron obtenidos por HA (a escala de laboratorio) formados por las plantas de las especies *Typha spp.* (Espadaña) y *Phragmites australis* (Carrizo), macrófitos ampliamente empleados en la construcción de HA y de gran disponibilidad por su adaptabilidad a varias zonas climáticas.

Es inevitable comparar a nivel económico con el tratamiento convencional, si bien la inversión inicial puede ser ligeramente superior, se amortizaría esta diferencia en un periodo relativamente corto de tiempo debido a los gastos procedentes del consumo energético, del vaciado de lodos y del mantenimiento que conlleva el tratamiento convencional. Así pues ésta técnica de depuración para todo tipo de contaminantes es válida, económica, con bajo mantenimiento, no consume energía, es efectiva y muy a tener en cuenta como alternativa o como complemento a una EDAR convencional siempre y cuando se disponga de una extensión de terreno para este fin.

## **8.- Bibliografía.**

Sobre contaminantes:

Alaee M (2003) *Environ. Monit. Assess.* 88, 327.

De Alda MJL, Gil A, Paz E, Barceló D (2002) *Analyst* 127, 1299.

Alonso MC, Pocurull E, Marco RM, Borrull F, Barceló D (2002) *Environ. Toxicol. Chem.* 21, 2059.

Ballesteros-Gómez A, Ruiz FJ, Rubio S, Pérez-Bendito D (2007) *Anal. Chim. Acta* 603, 51.

Bedner M, Maccrehan WA (2006) *Environ. Sci. Technol.* 40, 516.

Birnbaum LS, Staskal DF (2004) *Environ. Health Perspect.* 112, 9.

Carson R (2000), *Primavera silenciosa*, Madrid, Critica.

Castells P, Santos FJ, Galceran MT (2003) *J. Chromatogr. A* 984, 1.

Castells P, Santos FJ, Galceran MT (2004a) *Rapid Comm. Mass Spectrom.* 18, 529.

Castells P, Santos FJ, Galceran MT (2004b) *J. Chromatogr. A* 1025, 157.

Chen CY, Yu SC, Liu MC (2001) *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 40, 363.

Covaci A, Voorspoels S, de Boer J (2003) *J. Environ. Int.* 29, 735.

Daughton CG (2001) *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 12, 1067.

Díaz-Cruz S, López de Alda MJ, D. Barceló (2003) *TrAC-Trend. Anal. Chem.* 22, 340.

Díaz-Cruz MS, Barceló D (2005) TRAC-Trend. Anal. Chem 24, 645.

El global, 30 Enero 2006: Un estudio del CSIC halla vertidos domésticos de medicamentos en el Ebro.

Eljarrat E, Barceló D (2003) TRAC-Trends Anal. Chem. 22, 655.

Eljarrat E, de la Cal A, Raldoa D, Duran C, Barceló D (2004) Environ. Sci. Technol. 38, 2603; (2005a) Environ. Pollut. 133, 501

Eljarrat E, de la Cal A, Larrazabal D, Fabrellas B, Rodriguez Fernandez-Alba A, Borrull F, Marco RM, Barceló D (2005b) Environ. Pollut. 136, 493.

Eljarrat E, Barceló D (2006) TRAC-Trends Anal. Chem. 25, 421.

El Pais, 17 Enero 2006: Medicamentos en el rio.

El Periódico, 26 Octubre 2005: El CSIC advierte del nivel de estrógenos del Llobregat.

Farré, M. Ferrer, I. Ginebreda A. Figueras, M. Olivella, L. Tirapu LI. Vilanova M. Barceló D (2001) J. Chromatogr. A 938, 187.

Fent K, Weston AA, Caminada D (2006) Aquatic Toxicol. 76, 122.

Ferrer I, Lanza F, Tolokan A Horvath V, Sellergren B, Horvai G, Barceló D (2000) Anal. Chem. 72, 3934.

Geerdink RB, Niessen WMA, Brinkman UAT (2002) J. Chromatogr. A 970, 65.

González S, Petrovic M, Barceló D (2007) Chemosphere 67, 335.

Gros M, Petrovic M, Barceló D (2007) Environ. Toxicol. Chem. 26, 1553.

- Hernando MD, Mezcuca M, Fernandez-Alba AR, Barceló D (2006a) *Talanta* 69, 334.
- Hernando MD, Heath E, Petrovic M, Barceló D (2006b) *Anal. Bioanal. Chem.* 385, 985.
- Huerta-Fontela M, Galceran MT, Ventura F (2007) *Anal. Chem.* 79, 3821.
- Huber M, Gobel A, Joss A, Hermann N, Loffler D, Mcardell A, Siegrist H, Ternes T y Gunten U, 2005, 2006. Oxidation of pharmaceuticals during ozonation of municipal wastewater effluents: A pilot study. *Environ. Sci. Technol.* 39 4290-4299.
- Jones OA, Voulvoulis N, Lester JN (2001) *Environ. Toxicol.* 22, 1383.
- Koeber R, Fleischer CI, Lanza F, Boos KS, Sellergren B, Barceló D (2001) *Anal. Chem.* 73, 2437.
- Kuster M, López de Alda MJ, Hernando MD, Petrovic M, Martin-Alonso J, Barceló D, *Environ. Pollut.* (en prensa).
- Labandeira A, Eijarrat E, Barceló D (2006) *Environ. Pollut.* (en prensa).
- López de Alda MJ, Barceló D (2003) *Boletín de la Sociedad Española de Química Analítica-SEQA* 4, 2.
- Markings L, Kimerle RA (1979) *Aquatic Toxicol. ASTM (American Society for Testing and Materials)* 667, 98.
- Meironyte D, Noren K, Bergman A (1999) *J. Toxicol. Environ. Health* 58, 329.
- Miao XS, Yang JJ, Metcalfe CD (2005) *Environ. Sci. Technol.* 39, 7469.
- Mount I, Anderson-Carnahan L (1998) Phase I. Toxicity characterization procedures. En: US Environmental Protection Agency. *Methods for the aquatic toxicity identification evaluations.* EPA/600/3-88/034.



Noren K, Meironyte D (2000) *Chemosphere* 40, 1111.

Parera J, Santos FJ, Galceran MT (2004) *J. Chromatogr. A* 1046 (2004), 19.

Penuela GA, Barceló D (2000) *J. AOAC Int.* 83, 53.

Petrisor IG (2004) *Environ. Forensics* 5, 183.

Petrovic M, Sole M, de Alda MJL, Barceló D (2002a) *Environ. Toxicol. Chem.* 21, 2146.

Petrovic M, Fernandez-Alba AR, Borrull F, Marc RM, González Mazo E, Barceló D (2002b) *Environ. Toxicol. Chem.* 2, 37.

Petrovic M, Gonzalez S, Barceló D (2003) *TRAC-Trends Anal. Chem.* 22, 685.

Petrovic M, Eljarrat E, de Alda MJL, Barceló D (2004) *Anal. Bioanal. Chem.* 378, 549.

Petrovic M, Hernando MD, Díaz-Cruz MS, Barceló D (2005) *J. Chromatogr. A* 1067, 1.

Petrovic M, Barceló D (2006) *Anal. Bioanal. Chem.* 385, 422.

Petrovic M, Radjenovic J, Garcia MJ, Kuster M, Postigo C, Farré M, López de Alda M, Barceló D (2008) Occurrence and sources of emerging contaminants in wastewaters. In Barceló D and Petrovic M, Eds. *Handbook of Environmental Chemistry. Emerging contaminants from industrial and municipal wastewaters*. Springer (en prensa).

Pizzolato TM, López de Alda MJ, Barceló D (2007) *TrAC-Trends Anal. Chem.* 26, 609.

POZO OJ, Guerrero C, Sancho JV, Ibáñez M, Pitarch E, Hogendoom E, Hernández F (2006) *J. Chromatogr. A* 1103, 83.

Reemtsma T, Putschew A, Jekel M (1999) *Waste Managment* 19, 181.

Radjenovic J, Petrovic M, Barceló D (2007) *Anal. Bioanal. Chem.* 387, 1365.

Richardson SD (2001) *Abstracts of papers of the American Chemical Society* 222, 79-ENVR Part 1.

Richardson SD, Tomes TA (2005) *Anal. Chem.* 77, 3807.

Richardson SD (2006) *Anal. Chem.* 78, 4021.

Rodriguez-Mozaz S, de Alda MJL, Barceló D (2004) *Anal. Chem.* 76, 6998.

Salgado-Petinal C, García-Chao M, Llompарт M, Garcia-Jares C, Cela R (2006) *Anal. Bioanal. Chem.* 385, 637.

Samarmah AK, Meyer MT, Boxall ABA (2006) *Chemosphere* 65, 725.

Sarmah AK, Meyer MT, Boxall ABA (2006) *Chemosphere* 65, 725.

Schultz MM, Barofsky DF, Field JA (2003) *Environ Eng Sci* 20, 487.

Solé M, de Alda MJL, Castillo M, Porte C, Ladegaard-Pedersen K, Barceló D (2000) *Environ. Sci. Technol.* 34, 5076.

Tungudomwongsa H, Leckie J, Mill T (2006) *J. of Advanced Oxidation Technologies* 9, 59.

United Nations Environmental Programme. *Environmental Health Criteria* 181

Villagrasa M, López de Alda M, Barceló D (2006) *Anal. Bioanal. Chem.* 386, 953.

Wong CS (2006) *Anal. Bioanal. Chem.* 386, 544.

## Bibliografía sobre humedales artificiales:

Armstrong, W., Armstrong, J. y Beckett, P.M. Measurement and Modeling of Oxygen Release from Roots of *Phragmites Australis*. Pags. 41-52 en Cooper, P.F. y Findlater, B.C. (Eds.), "Proceedings of the Internacional Conference on the Use of Constructed Wetlands in Water Pollution Control". Pergamon Press. 1990, Oxford, Inglaterra.

Bastviken, S.K., Eriksson, P.G., Premrov, A. y Tonderski, K. Potential denitrification in wetland sediments with different plant species detritus. *Ecological Engineering*, 2005, 25 (2), 183-190.

Bezbaruah, A.N. y Zhang, T.C. Quantification of Oxygen Release by Bulrush (*Scirpus validus*) Roots in a Constructed Treatment Wetland. *Biotechnology and Bioengineering*, 2004, 89 (3), 308-318.

Brix, H. Gas Exchange through the soil-atmosphere interface and through dead culms of *Phragmites australis* in a constructed wetland receiving domestic sewage. *Wat. Res.* 1990, 24, 259-266.

Brix, H. y Schierup, H. Soil Oxigenation in Constructed Reed Beds: The Role of Macrophyte and Soil-Atmosphere Interface Oxygen Transport. Pags. 53-66 en Cooper, P.F. y Findlater, B.C. (Eds.), "Proceedings of the Internacional Conference on the Use of Constructed Wetlands in Water Pollution Control". Pergamon Press. 1990, Oxford, Inglaterra.

Brix, H. Functions of macrophytes in constructed wetlands. *Water Science and Technology*, 1994a, 29 (4), 71-78.

Brix, H. Constructed wetlands for municipal wastewater treatment in Europe. Chapter 20, p. 325-333. En: Mitsch, W.J. (Ed.), *Global Wetlands: Old World and New*, Amsterdam, Elsevier, 1994b.

Campbell, C.S. y Ogden, M.H. *Constructed Wetlands in the Sustainable Landscape*. John

Wiley and Sons, Inc., 1999, New York, USA.

Cooper, P., A review of the design and performance of vertical-flow and hybrid reed bed treatment systems. *Wat. Sci. and Tech.*, 1999, 40(3), pp. 1-9.

Cooper, P. F., Job, G. D., Green, M.B. y Shutes, R.B.E. *Reed Beds and Constructed Wetlands for Wastewater Treatment*. WRc Publications, 1996, Medmenham, Marlow, Inglaterra.

Costa, E., Calleja, G., Ovejero, G., De Lucas, A., Aguado, J. y Uguina, M.A. *Ingeniería Química. 3. Flujo de Fluidos*. Ed. Alhambra, 1985, Madrid.

Dias, V. y Vymazal, J. *The Use of Aquatic Macrophytes for Wastewater Treatment in Constructed Wetlands*. En 1º International Seminar. Instituto nacional da Água, 2003, Lisboa, Portugal.

Dierberg, F.E. y Brezonik, P.L. *Nitrogen and Phosphorus Mass Balances in a Cypress Dome Receiving Wastewater*. Pags. 112-118. en Ewel, K.C. y Odum, H.T. (Eds.) "Cypress Swamps". University of Florida Press. 1984, Gainesville, USA.

García, J., Ojeda, E., Sales, E., Chico, F., Píriz, T., Aguirre, P. y Mujeriego, R. *Spatial variations of temperature, redox potential and contaminants in horizontal flow reed beds*. *Ecol. Eng.* 2003, 722, 1-14.

García, J., Aguirre, P., Mujeriego, R., Huang, Y., Ortiz, L. y Bayona, J.M. *Initial contaminant removal performance factors in horizontal flow reed beds used for treating urban wastewater*. *Wat. Res.* 2004, 38, 1669-1678.

Henze, M., Harremoës, P., LaCour Jansen, J. y Arvin, E. *Wastewater Treatment, Biological and Chemical Processes*. Springer, Heidelberg, 1995.

Henze, M., W. Gujer, T. Mino, y M.C.M. van Loosdrecht. *Activated sludge models ASM1, ASM2, ASM2D and ASM3*. IWA Scientific and Technical reports, 9. 2000, IWA Publ., London.

Kadlec, R.H. y Knight, R.L. *Treatment Wetlands*. CRC Press LLC. 1996, Boca Ratón, Nueva Cork, USA.

Kadlec, R.H. The inadequacy of first-order treatment wetland models. *Ecological Engineering*, 2000, 15, 105-119.

Kadlec, R.H., Knight, R.L., Vymazal, J., Brix, H., Cooper, P. y Haberl, R. *Constructed Wetlands for Pollution Control: Processes, Performance, Design and Operation*. IWA Specialist Group On use of Macrophytes in Water Pollution Control, IWA Publishing, 2000.

Langergraber G. Development of a simulation tool for subsurface flow constructed wetlands. *Wiener Mitteilungen*, 2001, 169, Viena, Austria.

Langergraber G. y Šimůnek J. Modelling variably saturated water flow and multicomponent reactive transport in constructed wetlands. *Vadose Zone J.* 2005, 4 (4), 924-938.

McBride, G.B. y Tanner, C.C. Modelling biofilm nitrogen transformations in constructed wetlands mesocosms with fluctuating water levels. *Ecol. Eng.* 1999, 14 (1-2), 93-106.

Mena, J., Rodríguez, L., Núñez, J., Fernández, F.J. y Villaseñor, J. Design of horizontal and vertical subsurface flow constructed wetlands treating industrial wastewaters. *Proceedings of the Ninth International Conference on Modelling, Monitoring and Management of Water Pollution*. Witpress, 2008, 672pp.

Molle, P., Liénard, A., Grasmick, A. y Iwema, A. Phosphorus retention in subsurface constructed wetlands : investigations focused on calcareous materials and their chemical reactions. *Wat. Sci. Tech.* 2003, 48 (5), 75-83.

Montes, F. y Haselbach, L. Measuring hydraulic conductivity in pervious concrete. *Environmental Engineering Science*, 2006, 23 (6): 960-969.

Noorvee, A., Poldvere, E. & Mander, Ü., The effect of a vertical flow filter bed on a hybrid constructed wetland system. *Wat. Sci. and Tech.*, 2005, 51 (9), pp. 137-144.

O'Hogain, S., The Design, Operation and Performance of a Municipal Hybrid Reed Bed Treatment. *Wat. Sci. and Tech.*, 2003, 48 (5), pp. 119-126.

Pettecrew, E.L. y Kalff, J. Water Flow and Clay Retention in Submerged Macrophyte Bed. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 1992, 49, 2483-2489.

Puigagut, J., Villaseñor, J., Salas, J.J., Becáres, E. y García, J. Subsurface Flow Constructed Wetlands in Spain for the Sanitation of Small Communities: A Comparative Study. En 10th International Conference on Wetland System for Water Pollution Control, IWA, 2006, Lisboa, Portugal.

Reed, S.C., Crites, R.W. y Middlebrooks, E.J. *Natural System for Wastewater Management and Treatment*. 2ª Edición. McGraw-Hill, 1995, New York, USA.

Rousseau, D., Vanrolleghem, P.A. y De Pauw, N. Model-based design of horizontal subsurface flow constructed treatment wetlands: a review. *Wat. Res.* 2004, 38, 1484-1493.

Rousseau, D. Performance of constructed treatment wetlands: model-based evaluation and impact of operation and maintenance. PhD thesis, 2005, Ghent University, Ghent, Belgium, pp. 300.

U.S. Environmental Protection Agency. *Design Manual Constructed Wetlands and aquatic plant systems for municipal wastewater treatment*. U.S. Environmental Protection Agency. 1993, Cincinnati, USA.

U.S. Environmental Protection Agency. *Constructed Wetland Treatment of Municipal Wastewater*. U.S. Environmental Protection Agency. 2000, Cincinnati, USA.

Kadlec, R.H., Knight, R.L. *Treatment Wetlands*. CRC Press, Florida, 893 pp., 1996.

GARCÍA, J., MORATÓ, J., BAYONA, J.M., Nuevos criterios para el diseño y operación de humedales construidos, 2004.

Crites R. W., Tchobanoglous Small and decentralized wastewater management systems. McGraw Hill Inc. Boston, 1998.

KADLEC, R.H., KNIGHT, R.L., VYMAZAL, J., BRIX, H., COOPER, P. Y HABERL, R. Constructed Wetlands for Pollution Control: Processes, Performance, Design and Operation. IWA Specialist Group on Use of Macrophytes in Water Pollution Control, IWA Publishing, 2000, 155 pp.

USEPA (United States Environmental Protection Agency) Constructed Wetlands Treatment of Municipal Wastewaters. USEPA Office of Research and Development. Cincinnati. OH., 2000

COOPER, P.F., JOB, G.D., GREEN, M.B. Y SHUTES, R.B.E. Reed Beds and Constructed Wetlands for Wastewater Treatment. WRc Swindon, UK. 184 pp., 1996.

Conley L., Dick R. and Lion L. An assessment of the rock one method of wastewater treatment. research Journal of the Water Pollution Control Federation. 63, 1991 p. 239-247

GARCÍA, J., CORZO, A. Depuración con Humedales Construidos. Guía Práctica de Diseño, Construcción y Explotación de Sistemas de Humedales de Flujo Subsuperficial, 2008.

BRIX H. Macrophyte-mediated oxygen transfer in wetlands: transport mechanisms and rates. In: Constructed Wetlands for Water Quality Improvement. Moshiri G.A. (ed.), Lewis Publishers, Boca raton, Florida, 1993, pp 391-398

GARCÍA J., AGUIRRE P., MUJERIEGO R., HUANG Y., ORTIZ L. Y BAYONA, J.M. Initial contaminant removal performance factors in horizontal flow reed beds used for treating urban wastewater. Wat. Res., 2004.

REED S. C., CRITES R.W. Y MIDDLEBROOKS E.J. Natural systems for Waste

Management and Treatment. 2nd edition. McGraw-Hill. New York, 431 pp., 1995.

CONLEY L., DICK R. AND LION L. An assessment of the rock one method of wastewater treatment. research Journal of the Water Pollution Control Federation. 63, 1991 p. 239-247

ARIAS, C.A. Y BRIX, H. Phosphorus removal in constructed wetlands: can suitable alternative media be identified? Wat. Sci. Tech. Vol 51(9), 2005, p. 275-282.

CHARACKLIS W.G. Y K.C. MARSHALL. Biofilms. Wiley-Interscience Publ., John Wiley & Sons, Inc., New York, 1990.

FLECHER, M. Measurement of glucose utilization by *Pseudomonas fluorescens* that are free-living and that are attached to surfaces. Appl. Environ. Microbiol, 1986.

HERSKOWITZ, J. LISTOWEL Artificial marsh project report. Ontario Ministry of the Environment. Water resources branch. Toronto. ON. Canada, 1986.

RIVERA F., WARREN A., RAMÍREZ E., DECAMP O., BONILLA P., GALLEGOS E., CALDERÓN A. Y SÁNCHEZ J.T. Removal of pathogens from wastewater by the root zone method (RZM). Guangzhou, China, 1994.

RIVERA, F., WARREN, A., RAMÍREZ, E., DECAMP, O., BONILLA, P., GALLEGOS, E., CALDERÓN, A. Y., SÁNCHEZ, J.T. Removal of pathogens from wastewaters by the root zone method (RZM). Wat. Sci. Tech., 1995.

TANNER C.C., CLAYTON J.S. Y UPSDELL M.P. Effect of loading rate and planting on treatment of dairy farm wastewaters in constructed wetlands. Removal of oxygen demand, suspended solids and fecal coliforms. Wat. Res.29, 1995, p.17-26.

BRIX H. Use of constructed wetlands in water pollution control: historical development, present status and future perspectives. Wat. Sci. Tech., Vol 30 (8), 1994. p 209-223.



KADLEC, R.H., KNIGHT, R.L., VYMAZAL, J., BRIX, H., COOPER, P. Y HABERL, R. Constructed Wetlands for Pollution Control: Processes, Performance, Design and Operation. IWA Specialist Group on Use of Macrophytes in Water Pollution Control, IWA Publishing, 2000, 155 pp.

KICKUTH R. Degradation and incorporation of nutrients from rural wastewaters by plant rhizosphere under limnic conditions. Comm. Europ. Commum EUR 5672e, London. 1977.

BEVEN K. Y GERMANN F. Macropores and water flows in soils. Wat. Resources Res., 1982, p. 1311-1325

NETTER R. Flow characteristics of planted soil filters. Wat. Sci. Technol, Vol 29(4), 1994, p. 37-44

MARSTEINER E.L., COLLINS A. G., THEIS T.L. Y YOUNG T.C. The influence of macrophytes on subsurface flow wetland hydraulics. In: 5th International conference Wetland System water pollution control, Wien, Austria, 1996.

WETZEL, R.G. Limnología. Ed. Omega, 1993.

SORRELL B.K. Y AMSTRONG W. On difficulties of measuring oxygen release by root systems of wetland plants. J. Ecol. 82, 1994, p. 177-183.

FRANS-JACO W.A., VAN DER NAT Y VMIDDLEBURG J.J. Effects of two common macrophytes on methane dynamics in freshwater sediments. Biogeochemistry, 43, 1998, p. 79-104.

JESPERSEN D.N., SORRELL B.K. Y BRIX H. Growth and root oxygen release by *Thypha latifolia* and its effects on sediments methanogenesis. Aquatic Bot., 61, 1998, p. 165-180.

VYMAZAL J., BRIX H., COOPER P.F. GREEN M.B. Y HABERL, R. Constructed

Wetlands for Wastewater Treatment in Europe. Backhuys Publishers, Leiden, 366pp. 1998.

WIUM-ANDERSEN S., ANTHONI U., CHRISTOPHERSEN C. Y HOUEN G.  
Allelopathic effects on phytoplankton by substances isolated from aquatic macrophytes. *Oikos*.  
39, 1982, p.187-190.

DELLA GRECA M., FIORENTINO A., ISIDORO M. Y ZARRELLI A. Toxicity evaluation of natural and synthetic phenanthrenes in aquatic systems. *Environ. Toxicol. Chem.*, 20, 2001, 1824-1830.

Curs de gestió sostenible de l'aigua. Escola agrària de Manresa. [Curs impartit per ALBERT TORRENTS SALLEN, Abril - maig 2010]

García, J., Morató, J., Bayona, J.M., Nuevos criterios para el diseño y operación de humedales construidos, 2004.

García J., Aguirre P., Mujeriego R., Huang Y., Ortiz L. y Bayona, J.M. Initial contaminant removal performance factors in horizontal flow reed beds used for treating urban wastewater. *Wat. Res.*, 2004.

Kadlec, R.H., Knight, R.L. *Treatment Wetlands*. CRC Press, Florida, 893 pp., 1996.

Conley L., Dick R. & Lion L. An assessment of the rock one method of wastewater treatment. *research Journal of the Water Pollution Control Federation*. 63, 1991 p. 239-247.

ARIAS, C.A. Y BRIX, H. Phosphorus removal in constructed wetlands: can suitable alternative media be identified? *Wat. Sci. Tech.* Vol 51(9), 2005, p. 275-282.

Fletcher, M. Measurement of glucose utilization by *Pseudomonas fluorescens* that are free-living and that are attached to surfaces. *Appl. Environ. Microbiol.*, 1986.

RIVERA F., WARREN A., RAMÍREZ E., DECAMPO., BONILLA P., GALLEGOS E., CALDERÓN A. Y SÁNCHEZ J.T. Removal of pathogens from wastewater by the root zone method (RZM). Guangzhou, China, 1994.

María Hijosa-Valsero, Víctor Matamoros, Ricardo Sidrach-Cardona, Javier Martín-Villacorta, Eloy Bécares, Josep M. Bayona. Comprehensive assessment of the design configuration of constructed wetlands for the removal of pharmaceuticals and personal care products from urban wastewaters universidad de León, 2010. Water research 44(2010) 3669 -3678

Hijosa-Valsero, M., et al. Removal of antibiotics from urban wastewater by constructed wetland optimization. Chemosphere (2011), doi:10.1016/j.chemosphere.2011.02.004. Water research 44(2010) 3669 -3678