



INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL

CENTRO INTERDISCIPLINARIO DE INVESTIGACIÓN PARA EL  
DESARROLLO INTEGRAL REGIONAL  
UNIDAD DURANGO

“EVALUACIÓN DE BIOFILTROS ORGÁNICOS EN  
LA REMOCIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES DE  
AGUAS RESIDUALES MUNICIPALES”

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRA EN CIENCIAS EN GESTIÓN AMBIENTAL

PRESENTA

**ELMA LIZETH RODRÍGUEZ PLASCENCIA**

DIRECTORES

DR. JUAN MANUEL VIGUERAS CORTÉS

DR. MARCO ANTONIO GARZÓN ZÚÑIGA



*Victoria de Durango, Dgo., diciembre 2021.*



# INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

## SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

### ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de Durango, Dgo. siendo las 18 horas del día 22 del mes de noviembre del 2020, se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Posgrado del CIIDIR UNIDAD DURANGO para examinar la tesis titulada: **Evaluación de biofiltros orgánicos en la remoción de contaminantes emergentes de aguas residuales municipales** de la alumna **Rodriguez Plascencia Elma Lizeth**, Número de registro **B170332**

Aspirante del Programa Académico de Posgrado: Maestría en Ciencias en Gestión Ambiental

Una vez que se realizó un análisis de similitud de texto, utilizando el software antiplagio, se encontró que el trabajo de tesis tiene 8 % de similitud. **Se adjunta reporte de software utilizado.**

Después que esta Comisión revisó exhaustivamente el contenido, estructura, intención y ubicación de los textos de la tesis identificados como coincidentes con otros documentos, concluyó que en el presente trabajo **SI NO**  **SE**  **CONSTITUYE UN POSIBLE PLAGIO.**

#### JUSTIFICACIÓN DE LA CONCLUSIÓN:

El % de similitud se localiza en metodologías adecuadamente referidas a la fuente original.

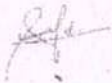
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_

**\*\*Es responsabilidad del alumno como autor de la tesis la verificación antiplagio, y del Director o Directores de tesis el análisis del % de similitud para establecer el riesgo o la existencia de un posible plagio.**

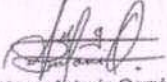
Finalmente, y posterior a la lectura, revisión individual, así como el análisis e intercambio de opiniones, los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR**  **SUSPENDER**  **NO APROBAR**  la tesis por **UNANIMIDAD**  o **MAYORÍA**  en virtud de los motivos siguientes:

Cumple con los criterios establecidos en el protocolo y plan de trabajo de la investigación establecida

#### COMISIÓN REVISORA DE TESIS

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Juan Manuel Viguera Cortés

Director de Tesis  
Nombre completo y firma

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Marco Antonio Garzón Zúñiga

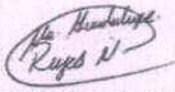
2º Director de Tesis (en su caso)  
Nombre completo y firma

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Ignacio Villanueva Fierro

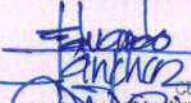
Nombre completo y firma

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Alejandro Lozano Morales

Nombre completo y firma

  
\_\_\_\_\_  
M. en C. Guadalupe Reyes Navarrete

Nombre completo y firma

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Eduardo Sánchez

Nombre completo y firma  
**PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES**  
**CIIDIR UNIDAD DURANGO**  
**I.P.N.**



# INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

## SECRETARIA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

### ACTA DE REGISTRO DE TEMA DE TESIS Y DESIGNACIÓN DE DIRECTORES DE TESIS

México, D.F. a 13 de febrero del 2018

El Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CIIDIR-IPN Durango en su sesión ordinaria No. 1 celebrada el día 19 del mes de enero conoció la solicitud presentada por el(la) alumno(a):

RODRÍGUEZ

PLASCENCIA

ELMA LIZETH

Apellido paterno

Apellido materno

Nombre (s)

Con registro: 

B	1	7	0	3	3	2
---	---	---	---	---	---	---

Aspirante de: Maestría en Ciencias en Gestión Ambiental

1.- Se designa al aspirante el tema de tesis titulado:

**Evaluación de biofiltros orgánicos en la remoción de contaminantes emergentes de aguas residuales municipales**

De manera general el tema abarcará los siguientes aspectos:

2.- Se designan como Directores de Tesis a los Profesores:

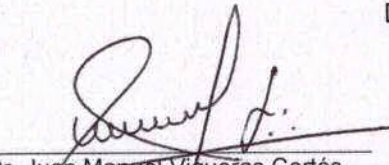
Dr. Juan Manuel Viguéras Cortés y Dr. Marco Antonio Garzón Zúñiga

3.- El trabajo de investigación base para el desarrollo de la tesis será elaborado por el alumno en: El CIIDIR-IPN Unidad Durango

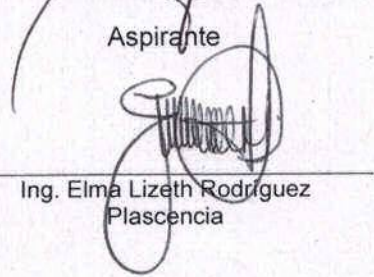
que cuenta con los recursos e infraestructura necesarios.


4.- El interesado deberá asistir a los seminarios desarrollados en el área de adscripción del trabajo desde la fecha en que se suscribe la presente hasta la aceptación de la tesis por la Comisión Revisora correspondiente:

Directores de Tesis

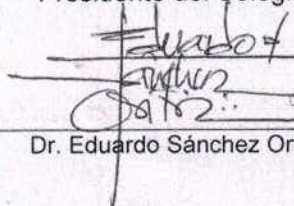
  
Dr. Juan Manuel Viguéras Cortés

Aspirante

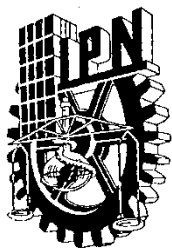
  
Ing. Elma Lizeth Rodríguez  
Plascencia

  
Dr. Marco Antonio Garzón Zúñiga

Presidente del Colegio

  
Dr. Eduardo Sánchez Ortiz  
UNIDAD DURANGO  
I.P.N.





**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**  
**SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO**

*CARTA CESIÓN DE DERECHOS*

En la Ciudad de Durango, Dgo., el día 22 del mes de **Noviembre** del año **2020**, la que suscribe **Elma Lizeth Rodríguez Plascencia** alumna del Programa de **Maestría en Ciencias en Gestión Ambiental**, con número de registro **B170332**, adscrita al **Centro Interdisciplinario de Investigación para el Desarrollo Integral Regional Unidad Durango. CIIDIR-IPN Unidad Durango**, manifiesta que es el autor intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del **Dr. Juan Manuel Vigueras Cortés** y del **Dr. Marco Antonio Garzón Zúñiga** y cede los derechos del trabajo titulado “**Evaluación de biofiltros orgánicos en la remoción de contaminantes emergentes de aguas residuales municipales**”, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o directores del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a las siguientes direcciones [elizero\\_pla@yahoo.com.mx](mailto:elizero_pla@yahoo.com.mx), [jmvigueras@hotmail.com](mailto:jmvigueras@hotmail.com) y [marco.cuerna@gmail.com](mailto:marco.cuerna@gmail.com). Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

---

**ELMA LIZETH RODRÍGUEZ PLASCENCIA**

Esta tesis fue realizada en el Laboratorio de Prototipos de Agua perteneciente a la Academia de Ciencias Ambientales del Centro Interdisciplinario de Investigación para el Desarrollo Integral Regional, CIIDIR IPN Unidad Durango, derivado del proyecto SIP20180693 titulado “Evaluación de la remoción de Carbamazepina, Gemfibrozil y Trimetoprim en aguas residuales municipales con biofiltros orgánicos” bajo la dirección del Dr. Juan Manuel Viguera Cortés.

# DEDICATORIA

A Dios y a la Vida, por haberme permitido tener el tiempo, la fortaleza y la voluntad para culminar con éxito esta etapa de crecimiento tanto en lo académico como en lo personal.

A mi madre, que con su amorosa guía y sus consejos me llevo por el camino como una luz, siempre atenta, siempre amorosa. Con su motivación y apoyo incondicional me ha acompañado durante todo mi trayecto de vida.

A mi abuelito, que tanto en vida como ahora en ausencia física, ha sido pilar de mi educación, mi ejemplo de vida y de amor. La persona que me acompaño como un Padre y cultivó en mí el amor por la superación y el amor al trabajo.

A mi abuelita, quien diariamente me tuvo en sus oraciones aun en los momentos más complicados.

A mis hermanos que diariamente me enseñan que lo que nos hace tan diferentes nos hace únicos. Por su paciencia y cariño sin condiciones.

A mis primas y a mis pequeños Marcos e Isabella, que me regalaron momentos de alegría y risas y me muestran cada día la inocencia de las personas.

A mi familia y amigos que entendieron cada desvelo, cada ausencia y me apoyaron en todo momento.

# AGRADECIMIENTOS

Al CIIDIR-IPN-Unidad Durango por ayudarme a forjar esta nueva etapa de mi vida y facilitarme sus laboratorios, instalaciones y aulas para culminar con éxito el proyecto de tesis y en el logro de una meta más.

A los Doctores Juan Manuel Vigueras Cortés y Marco Antonio Garzón Zúñiga por su arduo trabajo y dirección en el proyecto, por cada aporte y por su vasta experiencia durante la realización del trabajo experimental y de investigación, por cada una de las indicaciones recibidas que llevaron a la culminación exitosa de la tesis.

A mis catedráticos y maestros que me compartieron sus enseñanzas a lo largo del desarrollo de la maestría y que se convirtieron en compañeros de camino por mostrarme tanto la parte académica como la vivencial.

A los integrantes de mi comité tutorial: Doctor Ignacio Villanueva y la Maestra Guadalupe Reyes por haber compartido conmigo su tiempo en cada una de las reuniones para la mejora del proyecto, así como cada una de sus recomendaciones y haber invertido su experiencia en la realización del presente trabajo.

A mis acompañantes durante el trabajo de laboratorio el MC. Luis Antonio Uribe Ordóñez y a cada uno de los compañeros con quienes compartí durante este lapso.

Al personal administrativo del CIIDIR-IPN-Unidad Durango por su atención en cada uno de los trámites llevados durante el trabajo, por su trato servicial y siempre oportuno.

Al Centro de Investigación de Química Aplicada (CIQA) en la ciudad de Saltillo, Coah. que tuvo a bien recibirme para la realización del análisis de los contaminantes emergentes del proyecto de tesis. En especial al Dr. Alejandro Lozano Morales por su apoyo, atención y amistad forjada durante el proyecto y su dirección en la parte analítica de contaminantes emergentes y su interpretación de este trabajo.



## INDICE

I. INTRODUCCIÓN.....	9
II. ANTECEDENTES.....	10
2.1 Características físico-químicas .....	11
2.2 Características biológicas.....	12
2.3 Contaminación del agua .....	12
2.4 Procesos de tratamiento de agua .....	13
2.4.1 Procesos de biofiltración .....	14
2.5 Contaminantes emergentes (CE).....	16
2.5.1 Tipos de contaminantes emergentes .....	18
2.6 Contaminación ambiental por fármacos .....	22
2.7 Fármacos del estudio.....	23
2.7.1 Carbamazepina .....	24
2.7.2 Trimetoprim (TMR).....	25
2.8 Efectos de los contaminantes emergentes.....	26
2.9 Remoción de CE .....	28
2.9.1 Tratamientos fisicoquímicos de remoción de CE .....	29
2.9.2 Tratamientos biológicos de remoción de CE .....	30
2.10 Productos farmacéuticos .....	31
2.11 Detección y cuantificación de CE. ....	33
2.12 Panorama de los CE en México.....	35
2.13 Normatividad vigente .....	36
III. JUSTIFICACIÓN.....	37
IV. OBJETIVOS .....	38
<b>4.1 Objetivo General</b> .....	38
<b>4.2 Objetivos específicos</b> .....	38
V. HIPÓTESIS.....	38
VI. MATERIALES Y MÉTODOS .....	39
6.1 Fuente del agua residual municipal .....	39

6.2 Descripción del sistema de biofiltración.....	40
6.3 Montaje de técnicas analíticas .....	40
6.4 Monitoreo de muestras en los BFs. ....	40
6.5 Eficiencias de los sistemas de biofiltración .....	41
6.6 Detección y cuantificación de los CE.....	41
6.6.1 Desarrollo del método cromatográfico .....	44
6.7 Determinación de la eficiencia de remoción de los contaminantes en el sistema de biofiltración. ....	46
VII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	50
7.1 Caracterización del agua residual del estudio.....	50
7.2 Remoción de la DBO5 .....	50
7.2.1 Comparación de las remociones de DBO5 entre los biofiltros. ....	52
7.3 Remoción de la DQO .....	55
7.3.1 Comparación de las remociones de DQO entre los biofiltros.....	56
7.4 Remoción de coliformes fecales .....	58
7.4.1 Comparación de las remociones de CF entre los biofiltros .....	58
7.5 Remoción de sólidos suspendidos totales .....	61
7.5.1 Comparación de la remoción de SST entre los componentes del sistema. ....	63
7.6 Comparación de la remoción de contaminantes entre distintos biofiltros. ....	65
7.7 Remoción de CBZ, TMR y GFZ en el sistema de biofiltros.....	67
7.7.1 Caracterización cualitativa por espectro ultravioleta-visible (UV-Vis).....	67
7.7.2 Determinación de las curvas de los estándares.....	68
7.7.3 Detección y cuantificación de TMR y CBZ por HPLC y LC-MS .....	70
VIII. CONCLUSIONES .....	79
IX. RECOMENDACIONES Y SUGERENCIAS.....	80
X. BIBLIOGRAFIA .....	81

## GLOSARIO

**Agua residual:** aguas de composición variada provenientes de las descargas de usos municipales, industriales, comerciales, de servicios, agrícolas, pecuarios, domésticos, incluyendo fraccionamientos y en general de cualquier otro uso.

**Demanda bioquímica de oxígeno:** estimación de la cantidad de oxígeno que requiere una población microbiana heterogénea para oxidar la materia orgánica de una muestra de agua en un periodo de 5 días.

**Demanda química de oxígeno:** Cantidad de oxígeno (medido en mg/L) que es consumido en la oxidación de materia orgánica y materia inorgánica oxidable, bajo condiciones de prueba. Es usado para medir la cantidad total de contaminantes orgánicos presentes en aguas residuales.

**Coliformes fecales:** Organismos aerobios o anaerobios facultativos capaces de crecer a encima de 44°C y fermentar la lactosa, el azúcar y por eso también se conocen como “coliformes termotolerantes”. Cuando estas bacterias se encuentran en el agua, indica fuertemente que el agua estaba contaminada con heces fecales o aguas servidas.

**Sólidos suspendidos totales:** Es el material constituido por los sólidos sedimentables, los sólidos suspendidos y coloidales que son retenidos por un filtro de fibra de vidrio con poro de 1,5 µm secado y llevado a masa constante a una temperatura de 105 °C ± 2 °C.

**Biofiltración:** proceso biológico en el que el mecanismo principal de remoción de materia orgánica se basa en la adsorción y asimilación biológica en un soporte. En la biofiltración, los microorganismos son los responsables de la degradación biológica de los contaminantes volátiles contenidos en corrientes de aire residual.

**Material filtrante orgánico:** todo aquel material orgánico, que sirve como soporte para los microorganismos y fuente de nutrientes para el crecimiento microbiano.

**Fármacos:** sustancia con composición química exactamente conocida y que es capaz de producir efectos o cambios sobre una determinada propiedad fisiológica de quien lo consume.

**Contaminantes emergentes:** sustancias biológicamente activas sintetizadas para la utilización en la agricultura, la industria y la medicina en su mayoría todavía no se encuentran reguladas, o se están sometiendo a un proceso de regularización futura.

## LISTA DE ACRÓNIMOS

AR	Agua residual
BA	Biofiltro aireado
BF	Biofiltro
BFCO	Biofiltración sobre cama orgánica
BOD <sub>5</sub>	Demanda bioquímica de oxígeno
BSA	Biofiltro sin aire
BSH	Biofiltro sistema híbrido
CBZ	Carbamazepina
CE	Contaminantes emergentes
CF	Coliformes fecales
CHS	Carga hidráulica superficial
COD	Demanda química de oxígeno
DBO <sub>5</sub>	Demanda bioquímica de oxígeno
DQO	Demanda química de oxígeno
GFZ	Gemfibrozil
MFO	Material filtrante orgánico
PTAR	Planta de tratamiento de aguas residuales
SST	Sólidos suspendidos totales
TMR	Trimetoprim
TR	Tiempo de retención
UV-Vis	Ultravioleta visible
UE	Unión europea

## RELACIÓN DE FIGURAS

Figura 1. Recolección de agua residual cruda en cárcamo de bombeo.....	35
Figura 2. Preparación de la mezcla de los estándares de fármacos.....	38
Figura 3. Equipo utilizado determinación de UV-Vis.....	38
Figura 4. Estándares de CBZ, GFZ y TMR.....	39
Figura 5. Inyección de muestras en el HPLC.....	40
Figura 6. Inyección de muestras manual al HPLC.....	41
Figura 7. Equipo de detección de cromatografía líquida acoplado a masas.....	42
Figura 8. Perspectiva lateral de cromatógrafo de líquidos acoplado a masas.....	43
Figura 9. Eficiencia de remoción de DBO5 en biofiltros empacados con astilla de mezquite.....	47
Figura 10. Comparación de la eficiencia de remoción de DBO5 entre BSH y BSA.....	48
Figura 11. Comparación de la eficiencia de remoción de DBO5 entre BA y BSA.....	49
Figura 12. Eficiencia de remoción de DQO en biofiltros empacados con astilla de mezquite.....	50
Figura 13. Comparación de la eficiencia de remoción de DQO entre BA y BSA.....	51
Figura 14. Comparación de la eficiencia de remoción de DQO entre BSH y BSA.....	52
Figura 15. Eficiencia de remoción de CF en biofiltros empacados con astilla de mezquite.....	54
Figura 16. Comparación de la eficiencia de remoción de CF entre BA y BSA.....	55
Figura 17. Comparación de la eficiencia de remoción de CF entre BSH y BSA.....	56
Figura 18. Comparación de la eficiencia de remoción de SST en biofiltros	

empacados con astilla de mezquite.....	57
Figura 19. Comparación de la eficiencia de remoción de SST entre BA y BSA.....	58
Figura 20. Comparación de la eficiencia de remoción de SST entre BSA y BSH.....	59
Figura 21. Curva tipo de la GFZ.....	62
Figura 22. Curva tipo de la CBZ.....	63
Figura 23. Curva tipo del TMR.....	64
Figura 24. Cromatograma con los tiempos de retención de los fármacos.....	65
Figura 25. Cromatograma del agua residual cruda.....	66
Figura 26. Concentración de TMR en agua residual cruda.....	69
Figura 26-A. Concentración del TMR en efluentes.....	70
Figura 27. Concentración final del TMR.....	73

## RELACION DE TABLAS

Tabla 1. Contaminantes del agua residual cruda.....	3
Tabla 2. Clasificación de compuestos químicos y fármacos detectados en el medio acuático.....	14
Tabla 3. Propiedades fisicoquímicas de la CBZ.....	18
Tabla 4. Propiedades fisicoquímicas del TMR.....	20
Tabla 5. Propiedades de los CE seleccionados.....	37
Tabla 6. Caracterización del ARC.....	45
Tabla 7. Concentración promedio final y eficiencias de remoción de los parámetros normativos.....	60
Tabla 8. Longitudes de onda de los fármacos obtenidas en UV-Vis.....	61
Tabla 9. Comparación de la eficiencia de remoción del TMR con distintos procesos.....	71
Tabla 10. Concentración y remoción promedio del TMR.....	72

## RESUMEN

La presencia de contaminantes emergentes (CE) recientemente identificados en los recursos hídricos es motivo de preocupación para la salud y seguridad del ambiente. Las plantas convencionales de tratamiento de aguas residuales no están diseñadas para eliminar CE. Éstos comprenden productos farmacéuticos, de cuidado personal, cosméticos, aditivos industriales, plastificantes, plaguicidas y compuestos químicos que, aunque se encuentran en bajas concentraciones, son capaces de alterar las funciones endocrinas de organismos acuáticos y generar bacterias resistentes. El desconocimiento de efectos ecotoxicológicos en animales, plantas y humanos, y la falta de regulación es motivo de preocupación. El objetivo de este trabajo fue evaluar la eficiencia de remoción de CE en un proceso de biofiltración con cama orgánica en aguas residuales municipales variando la carga hidráulica superficial (CHS) tal que los efluentes cumplan con criterios normativos de descarga. Los CE evaluados fueron la carbamazepina (CBZ), gemfibrozil (GFZ) y trimetoprim (TMR) en tres biofiltros: con aire (BA), un sistema híbrido aire-sin aire (BSH) y un tercero sin aire (BSA), con CHSs de 0.82 y 1.07  $\text{m}^3\text{m}^2\text{d}^{-1}$ . Los CE se analizaron mediante la técnica de cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masas (CL-EM) para su detección y cuantificación. Los biofiltros resultaron ser eficientes en la remoción del TMP en 69, 70 y 69% en los BA, BSH y BSA, respectivamente. El GFZ no fue detectado en influentes por estos métodos. La CBZ fue identificada en los influentes más no en los efluentes del sistema. Se concluye que los biofiltros orgánicos empacados con astillas de mezquite remueven CE.

**Palabras clave:** biofiltración, medio filtrante orgánico, contaminantes emergentes, carbamazepina, trimetoprim.



## ABSTRACT

The presence of newly identified emerging pollutants (EC) in water resources is a matter of concern for the health and safety of the environment. Conventional wastewater treatment plants are not designed to remove CE. These include pharmaceutical, personal care products, cosmetics, industrial additives, plasticizers, pesticides and chemical compounds that, although found in low concentrations, are capable of altering the endocrine functions of aquatic organisms and generating resistant bacteria. The ignorance of ecotoxicological effects in animals, plants and humans, and the lack of regulation is cause for concern. The objective of this work was to evaluate the efficiency of EC removal in an organic bed biofiltration process in municipal wastewater by varying the surface hydraulic load (CHS) such that the effluents meet regulatory discharge criteria. The EC evaluated were carbamazepine (CBZ), gemfibrozil (GFZ) and trimethoprim (TMR) in three biofilters: with air (BA), an air-without air hybrid system (BSH) and a third without air (BSA), with CHSs of 0.82 and 1.07  $\text{m}^3\text{m}^2\text{d}^{-1}$ . The ECs were analyzed using the liquid chromatography coupled to mass spectrometry (LC-MS) for detection and quantification. The biofilters were found to be efficient in removing TMR in 69, 70 and 69% in BA, BSH and BSA, respectively. GFZ was not detected in influents by these methods. CBZ was identified in the influencers but not in the effluents of the system. It is concluded that organic biofilters packed with mesquite chips remove EC.

**Keywords:** biofiltration, organic filter media, emerging contaminants, carbamazepine, trimethoprim

## I. INTRODUCCIÓN

El aumento de la necesidad de recursos hídricos es una consecuencia del crecimiento demográfico, el desarrollo económico, la mejora en las condiciones de vida de la población, cambios climáticos y contaminación (FAO, 2008). En las últimas décadas, el tratamiento de aguas residuales ha venido tomando importancia debido a que, como producto del incremento en la tasa poblacional, el crecimiento industrial y las numerosas actividades económicas, la generación de volúmenes amplios de agua residual ha ido en aumento. El agua residual está compuesta por materia orgánica particulada y disuelta, sustancias inorgánicas, compuestos sintéticos, metales, microorganismos incluyendo los patógenos.

Tomando en cuenta lo anterior, el tratamiento de agua residual ha sido enfocado, hasta el momento, solo la eliminación de los compuestos más conocidos en agua contaminada: patógenos, sólidos suspendidos y materia orgánica.

Sin embargo, en los últimos años se ha acrecentado la preocupación por microcontaminantes como es el caso de los contaminantes emergentes (CE), entre los que destacan los fármacos, que se encuentran en niveles de concentración en ng/L y son de particular interés debido a su ubicación en el entorno acuático y a sus efectos sobre la salud humana. Además, no están regulados, por lo que, en el corto plazo, dependiendo de las investigaciones sobre sus efectos potenciales ecotoxicológicos y afectación en la salud de la población, pueden ser candidatos a regulación

En las últimas décadas, el destino de estos CE en el medio natural ha sido estudiado a través de sus velocidades de degradación y sus productos de transformación (Lim *et al.* 2017; Kümmeler 2009; Schwarzenbach *et al.* 2006; Daughton y Ternes, 1999; Halling-Sørensen *et al.* 1998; Stan *et al.* 1994; Stan y Linkerhagner, 1992;). Sin embargo, no están regularmente monitoreados ni analizados debido a los altos costos y a la ausencia de legislación sobre ellos.

Los CE se clasifican en surfactantes, productos farmacéuticos, productos para el cuidado personal, aditivos de las gasolinas, retardantes de fuego, antisépticos, aditivos industriales, esteroides y hormonas y subproductos de la desinfección del agua. Estos contaminantes no necesitan persistir en el ambiente para causar efectos negativos, puesto que sus tasas de transformación/remoción se pueden compensar por su introducción continua en el ambiente. Para la mayoría de los CE, la incidencia, la contribución de riesgo y los datos ecotoxicológicos no están disponibles, así que es difícil predecir qué efectos en la salud pueden tener en seres humanos y organismos acuáticos (Barceló, 2003).

Residuos farmacéuticos han sido detectados en muchas matrices ambientales del entorno en aguas superficiales, aguas residuales, sedimentos y lodos. Las fuentes más importantes de estos compuestos son las aguas residuales domésticas, plantas de tratamiento de aguas residuales de hospitales, unidades industriales y de granjas de producción intensiva (Nikolau *et al.* 2007).

## II. ANTECEDENTES

Según la NOM-001-SEMARNAT-1996, se entiende como agua residual a aquellas aguas de composición variada provenientes de las descargas de usos municipales, industriales, comerciales, de servicios, agrícolas, pecuarios, domésticos, incluyendo fraccionamientos y en general de cualquier otro uso, así como la mezcla de ellas.

Silva (2014) las define como aquellas que han sido utilizadas con un fin consuntivo, incorporando a ellas sustancias que deterioran su calidad original, disminuyendo su potencialidad de uso.

La composición del agua residual depende de la cantidad de agua utilizada por habitante y sus hábitos de vida. En promedio el agua residual cruda municipal contiene alrededor de 1000 mg/L de sólidos en solución y en suspensión (Noyola *et al.*, 2000).

## 2.1 Características físico-químicas

Además de las cargas contaminantes en materias en suspensión y materias orgánicas, las aguas residuales contienen otros compuestos como nutrientes, nitrógeno y fósforo (P), cloruros, detergentes. De acuerdo a Metcalf y Eddy (1991) el AR está compuesta por sólidos (suspendidos, sedimentables, volátiles, en suspensión), materia orgánica biodegradable presente en forma de DQO y DBO<sub>5</sub>, principalmente. **La Tabla 1** muestra los principales contaminantes del AR (Noyola *et al.*, 2013).

**Tabla 1.** Contaminantes presentes en el AR

<b>Análisis principal</b>	<b>Contaminante considerado</b>	<b>Efecto</b>
<b>Demanda bioquímica de oxígeno (DBO<sub>5</sub>)</b>	Materia orgánica biodegradable	Abatimiento de oxígeno disuelto en cuerpo receptor. Crecimiento de microorganismos
<b>Demanda química de oxígeno (DQO) o Carbono orgánico total (COT)</b>	Materia orgánica total	Mismos que DBO. Acumulación en cuerpo receptor. Riesgos de toxicidad.
<b>Sólidos suspendidos totales (SST), Volátiles (SSV) y Fijos (SSF)</b>	Materia en suspensión sedimentable y no sedimentable	Sedimentación y asolvamientos en cuerpos receptores. Digestión y liberación de materia orgánica e inorgánica.
<b>Nitrógeno Total (NT), nitratos y nitritos (NO<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>), Fosforo total (Pt), ortofosfatos (PO<sup>3</sup>4)</b>	Nitrógeno y fósforo	Nutrientes que provocan eutrofización en cuerpos de agua. Contaminación de acuíferos.
<b>Grasas y aceites</b>	Grasas y aceites	Acumulación en drenajes y cuerpos de agua. Reducen la transferencia de oxígeno a los cuerpos de agua. Flotación de

<b>Sólidos disueltos totales (SDT)</b>	Sales inorgánicas	lodos. Contaminación visual. Restringen el uso de agua tratada.
--	-------------------	--

Fuente: Noyola et al 2013.

## 2.2 Características biológicas

El tracto intestinal del hombre contiene numerosas bacterias conocidas como organismos coliformes. Este tipo de microorganismos se utilizan como indicadores de contaminación debido a que su presencia indica la posibilidad de que existan gérmenes patógenos de más difícil detección. Las aguas residuales urbanas contienen de  $10^6$  a  $10^8$  NMP/mL de coliformes fecales/100mL (Metcalf y Eddy, 1991).

Por otro lado, se encuentran los huevos de helminto, los cuales son organismos patógenos utilizados como indicadores de contaminación fecal. La norma de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (United States Environmental Protection Agency, EPA) establece límites en el contenido de huevos de helmintos en biosólidos utilizados en agricultura, y considera admisible un límite máximo de un huevo por cada 4 g de sólidos totales.

## 2.3 Contaminación del agua

La contaminación ambiental por descargas de aguas residuales es un problema que se ha venido agravando con el tiempo y que debe ser atendido de manera eficaz. La contaminación de los cauces naturales se origina por diversas fuentes, las cuales se pueden generalizar en descargas urbanas, industriales, agroindustriales, químicos, residuos clínicos, etc. Las sustancias contaminantes que pueden aparecer en un agua residual son muchas y diversas (Mayo, 2010).

El tratamiento de descontaminación del agua no es técnicamente un problema difícil, mencionando que el campo es de gran amplitud y de suficiente complejidad como para justificar el que diferentes disciplinas deben conjuntarse para conseguir óptimos resultados con un coste mínimo, (Rodríguez y Sánchez, 2003).

Una vez caracterizada el agua residual, resulta necesario definir su reutilización o disposición final, así como los requerimientos necesarios para cumplir con la normatividad, con el objeto de determinar los constituyentes que deben ser removidos y la calidad del agua tratada a la que se debe llegar (Noyola y Morgan-Sagastume, 2013).

## **2.4 Procesos de tratamiento de agua**

Los procesos de tratamiento de las aguas residuales son una manera de controlar la contaminación de los cuerpos de agua donde éstas son descargadas, y se aplican con la finalidad de remover la mayor cantidad de contaminantes, para asegurar que el cuerpo receptor tenga una calidad de agua tal que pueda sustentar los usos que se le dé aguas abajo, de acuerdo con la normatividad ambiental vigente (Cárdenas, 2002). El propósito principal del tratamiento del agua residual es remover el material contaminante, orgánico e inorgánico, para alcanzar una calidad de agua requerida por la normativa de descarga o por el tipo de reutilización a la que se destinará (Noyola *et al*, 2013).

Tanto para el caso de las aguas residuales urbanas, agrícolas e industriales, las etapas de tratamiento constan de una secuencia de pasos generales las cuales incluyen: pretratamiento, tratamientos primarios, secundarios y terciarios, utilizándose sólo los que sean de aplicación al proceso industrial concreto (Soto, 2007).

Los mecanismos de tratamiento pueden ser alternados de diferentes maneras, lo que inevitablemente dará como resultado diferentes secuencias de operaciones y procesos o trenes de tratamiento (Rolim, 2000).

Generalmente los procesos de tratamiento utilizan una fase primaria para realizar la separación física de sólidos mediante tanques de sedimentación, seguida de una etapa secundaria, donde se lleva a cabo la degradación bacteriana de la materia orgánica a través de digestores anaerobios, lodos activados, etc. (Salazar

Margarita, 2009). Para realizar el tratamiento secundario de aguas residuales existen en general dos grandes procesos:

- Los fisicoquímicos: los cuales se utilizan en aguas con contaminantes inorgánicos o con materia orgánica no biodegradable.
- Los biológicos: los cuales se aplican a efluentes contaminantes biodegradables.

En el tratamiento biológico del agua residual pueden usarse varios tipos de reactores. Los reactores pueden contener cultivos suspendidos o cultivos adheridos

En los cultivos suspendidos los microorganismos están suspendidos en el agua residual ya sea como células individuales o como racimos de células llamados flocos en intimo contacto con la materia orgánica (Grady, 1998)

Los reactores de cultivo suspendido pueden ser de tres tipos fundamentales:

- Completamente mezclados sin recirculación de lodos.
- Completamente mezclados con recirculación de lodos.
- De flujo pistón con recirculación de lodos.

Los lodos consisten principalmente en microorganismos; su recirculación incrementa la biomasa del reactor y en consecuencia afecta directamente las tasas de producción de biomasa y de consumo del sustrato (Noyola *et al.*, 2000)

#### 2.4.1 Procesos de biofiltración

Los cultivos adheridos consisten en masas de microorganismos adheridos (biopelícula) en superficies fijas que al paso del agua residual remueven los contaminantes. El tiempo de contacto es una de las variables de importancia en la efectividad del medio, por lo que, si se desea tener una mayor eficiencia en la remoción de material orgánico, el agua que pasa a través del medio estacionario y que sale por el fondo del contenedor se puede recircular para incrementar la probabilidad de que las bacterias capturen el material orgánico disuelto y lo degrade en su propio beneficio y del proceso (Salazar, 2009).

Este proceso de biofiltración es uno de los más antiguos que se han aplicado en el tratamiento de aguas para uso urbano, y su objetivo es la separación de partículas y microorganismos objetables en el agua, que no han sido retenidos mediante otros procesos. La biofiltración puede efectuarse en medios porosos o en medios granulares como la arena o la antracita, entre otros. Recientemente, se han realizado estudios con miras a mejorar el proceso, sustituyendo los materiales de los medios filtrantes, sustituyéndolos por medios fibrosos. Este sistema tiene la particularidad de que purifica el agua en una sola operación, mediante el desarrollo de procesos físicos y bioquímicos que permiten, con la aplicación de bajas tasas de filtración, la formación de una capa biológica sobre la superficie del lecho, que retiene las partículas suspendidas y microorganismos patógenos, removiendo así el material no deseable (Arboleda, 2000).

En esta técnica se llevan a cabo procesos físicos, químicos y biológicos a bajas tasas de filtración, lo que permite establecer un equilibrio entre la deposición de contaminantes y el crecimiento de las poblaciones de microorganismos (Garzón-Zúñiga, 2004; Viguera-Cortés *et al.*, 2013), promoviendo la formación de una biopelícula sobre la superficie de un medio filtrante, responsable de retener y degradar los contaminantes del agua y los microorganismos patógenos como coliformes fecales a través de la acción de microorganismos (Chávez *et al.*, 2004).

Incluye también la remoción de sólidos suspendidos totales (SST) reduciendo la turbidez y favoreciendo la penetración de la luz dentro del agua tratada (Sánchez-Román *et al.*, 2007).

Por otro lado, los filtros percoladores son un tipo de tratamiento biológico aerobio en donde los organismos tienen un medio de soporte al cual adherirse y por el cual se percola el agua residual de forma descendente. La biota remueve la materia orgánica por adsorción y la asimilación de constituyentes solubles y suspendidos. Para metabolismo aeróbicos, el oxígeno es proporcionado de manera natural o forzando la circulación a través de los canales del medio de soporte (ASCE, 1991).



Esta tecnología cuenta con un medio de soporte fijo, en donde la capa microbiológica se forma en el lecho de soporte, la cual contiene una variedad de microorganismos que ayudan a la degradación y eliminación de los contaminantes presentes en el agua (Metcalf, 2003).

Una nueva tecnología para el tratamiento biológico de aguas residuales es la biofiltración con soporte orgánico. El proceso permite tratar simultáneamente efluentes líquidos y gaseosos utilizando medios orgánicos (Buelna *et al.*, 1998). La tecnología se basa en la capacidad que tienen ciertos medios orgánicos de adsorber y absorber diferentes sustancias contaminantes y de favorecer la implantación de microorganismos capaces de biodegradarlas en CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, y H<sub>2</sub>O (Bélanger *et al.*, 1987). El medio filtrante también ha sido probado con virutas y astillas de madera (pino, jacaranda, mezquite, entre otros) y fibras orgánicas (p.e. turba de sphaigne, fibra de agave, de palma datilera, de coco, entre otras).

De acuerdo con Garzón-Zúñiga y Buelna (2011), los biofiltros sobre lecho orgánico presentan dos características que los diferencian de los filtros rociadores convencionales ("trickling filters"), los cuales también son percoladores. Estas son: 1) el tipo de material de empaque, que en los segundos es sintético o mineral, y 2) la carga hidráulica que se aplica es 10 veces mayor a la de los biofiltros sobre lecho orgánico. Estas inducen una serie de diferencias entre ambos sistemas: los biofiltros sobre lecho orgánico requieren de grandes superficies seccionales de reactores y la carga hidráulica que pueden tratar es menor a la de un filtro rociador de baja tasa; sin embargo, los biofiltros sobre lecho orgánico pueden alcanzar mejores eficiencias de remoción de DQO, DBO<sub>5</sub>, N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> a un menor costo de operación, en comparación con los filtros rociadores. Además, pueden nitrificar, desnitrificar y remueven hasta 65% del NT, remueven entre 4 y 6 unidades logarítmicas de coliformes fecales, y entre 98 y 100% de los huevos de helminto.

## **2.5 Contaminantes emergentes (CE)**

Durante los últimos 30 años, la química ambiental se ha centrado casi exclusivamente en los contaminantes convencionales (CC), principalmente

plaguicidas y gran cantidad de productos químicos industriales. No obstante, en términos del gran número de productos químicos de uso comercial, los CC representan sólo un pequeño porcentaje del total de productos químicos que se pueden detectar en el ambiente (Daughton y Ternes, 1999). En las últimas dos décadas, sustancias biológicamente activas sintetizadas para la aplicación en la agricultura, industria y medicina han sido descargadas al ambiente sin considerar las posibles consecuencias negativas que traería esta acción. El tipo de sustancias potencialmente peligrosas y el rango de concentración de las mismas en el medio ambiente pueden ser muy variables. En la Unión Europea (UE) están registradas aproximadamente unas 100 000 sustancias diferentes, que se incrementa constantemente con el desarrollo de otras nuevas.

Muchos estudios han demostrado que las aguas residuales urbanas son la ruta más importante de contaminación acuática debida a fármacos, ya que las plantas de tratamiento de aguas convencionales no son eficientes para remover algunas de estas sustancias y por consecuencia son capaces de entrar a la superficie y en aguas subterráneas y estar dispuestas para consumo (Petrovic *et al.*, 2003).

La persistencia de los CE en el medio acuático depende de sus propiedades químicas como solubilidad, volatilidad, absorción, biodegradación, polaridad y estabilidad; estos factores afectan la eficiencia de los procesos de tratamiento de las aguas residuales donde son transportados y, por ende, el grado de remoción de estos contaminantes. Las concentraciones de contaminantes como los productos farmacéuticos que se han detectado en efluentes de plantas de tratamiento varían de 0.0016 a 373 µg/L, dependiendo de la población, ubicación y proceso de tratamiento a que son sometidas las aguas residuales (Verlicchi *et al.* 2012).

En la mayoría de los casos, los CE son sustancias que en la actualidad no se encuentran reguladas, pero que en función de los resultados que se obtengan en futuros estudios (toxicidad y presencia en el medio ambiente) pueden llegar a estarlo (Barceló, 2003). De hecho, anualmente se introducen entre 200 y 1000 nuevas sustancias químicas. Es posible, por tanto, encontrarlos en aguas de regadío que se emplean en plantaciones agrícolas o pueden permanecer en los lodos que se

generan en estas plantas de tratamiento que posteriormente pueden ser utilizados en agricultura (Petrovic *et al.*, 2004)

### 2.5.1 Tipos de contaminantes emergentes

Existen numerosas clasificaciones de CE. Estos son algunos de los grupos de sustancias más reconocidas y algunos ejemplos de cada grupo:

- **Pesticidas o plaguicidas:** son productos químicos utilizados para atacar a determinados organismos considerados perjudiciales, dañándolos y/o produciéndoles la muerte. Algunos plaguicidas de uso común son los insecticidas, las acaricidas, los fungicidas, los nematicidas y los herbicidas.

- **Fármacos:** Posiblemente sean los CE más importantes. Estos y sus metabolitos, productos de degradación y características de los suelos pueden contaminar los acuíferos o bien quedar retenidas en el suelo y acumularse afectando al ecosistema y a los humanos a través de la cadena trófica (Barceló y López, 2012). El consumo de fármacos en muchos países se cifra en toneladas por año, y muchos de los más usados, entre ellos los antibióticos, se emplean en cantidades similares a los pesticidas (Jones *et al.*, 2001). Se caracterizan por ser persistentes y son compuestos relativamente poco biodegradables que se vierten continuamente y los sistemas convencionales de depuración no son capaces de eliminarlos, lo que exige el desarrollo de nuevos sistemas de eliminación (Albrant, 2013).

Incluyen antibióticos, analgésicos y antiinflamatorios, psiquiátricos, antiepilépticos, reguladores lipídicos,  $\beta$ -bloqueadores, medios de contraste de rayos X, esteroides y hormonas.

- **Surfactantes,** también denominados tensoactivos o agentes de superficie: son compuestos químicos que se utilizan en la industria en múltiples sectores, son principalmente los alquilfenol etoxilados (APEs) y los sulfonatos bencénicos, utilizados tanto a nivel industrial como doméstico, en detergentes domésticos, en aplicaciones técnicas e industriales, en limpieza industrial y en productos de higiene

corporal. **Productos de higienes personales (PPCP)**: como perfumes, protectores solares y repelentes de insectos. **Antisépticos**: como triclosan o el clorofeno.

- **Retardantes de flama**: como el difenil éteres policromados (PBDEs), tetrabromo, bisfenol A, tris (2-cloroetil) fosfato.
- **Drogas ilegales**: como la cocaína, cannabinoides o las anfetaminas.
- **Subproductos de desinfección**: como bromoácidos, bromhaldeídos o los bromatos.
- **Aditivos de gasolina**: como el dialquil éteres, metil-terbutil éter (MTBE) (Albrant, 2013)

Los principales focos de contaminación de los CE en los diferentes tipos de agua son:

1. **Contaminación urbana**: descargas urbanas, vivienda, entidades públicas como escuelas y hospitales, con detergentes, fármacos y productos químicos de uso doméstico...
2. **Contaminación industrial**: Procesos de producción y de limpieza industrial.
3. **Contaminación agrícola**: por la presencia de fertilizantes, pesticidas.

Además de los CE mencionados, hay que tener en cuenta que muchos compuestos pueden sufrir transformaciones y dar lugar a productos de degradación con un comportamiento distinto y una toxicidad que puede ser incluso superior a la del compuesto original. Este hecho ha sido comprobado en los nonilfenoles polyetoxilados, los cuales se degradan a nonilfenol y derivados etoxilados de cadena corta (NPEOx  $x=1$  ó  $2$ ) que presentan una toxicidad mucho mayor que los compuestos originales (Richardson *et al.*, 2009).

#### 2.5.1.1 Contaminantes farmacéuticos

Un fármaco es aquella sustancia químicamente definida capaz de modificar la actividad celular en el organismo y por tanto produce un efecto biológico, beneficioso o tóxico según la dosis suministrada (Urbano, 2011). Los compuestos

farmacéuticos son moléculas complejas con diversas funcionalidades y propiedades fisicoquímicas y biológicas, desarrollados y utilizados debido a la actividad biológica específica que presentan para el tratamiento, prevención o diagnóstico de enfermedades. La mayor parte de los fármacos son moléculas pequeñas que presentan pesos moleculares comprendidos en el rango de 200 a 1000 Dalton (Da) y, en general se caracterizan por su elevada polaridad. Son compuestos definidos como “micro contaminantes”, porque se encuentran en el ambiente acuático en rangos de concentración muy variables que van desde  $\text{ng L}^{-1}$  hasta  $\mu\text{g L}^{-1}$  (Kümmerer, 2009).

Se considera que representan el grupo de CE más importante de la actualidad, fundamentalmente por dos razones: el aumento del uso de estas sustancias debido al incremento de la esperanza de vida experimentado en la población mundial; y la mejora en los límites de detección de estos compuestos gracias al gran avance en las técnicas analíticas de detección en los últimos años (Trovó *et al*, 2009)

Se puede considerar que hace relativamente poco tiempo se empezó a dar la debida atención a la continua aportación de compuestos con actividad farmacológica al ambiente y sus efecto. Fue en los años 70s, cuando por primera vez se manifiesta el interés científico a través de estudios del efecto de las hormonas en el ambiente (Sirtori, 2010). No obstante, la mayor importancia ofrecida en la década siguiente al estudio de los CE hizo que la investigación de los fármacos sufriera un considerable atraso, lo cual fue en parte atenuado a mediados de los 90s cuando esta temática volvió a ser el foco de numerosos trabajos de investigación (Heberer,2002).

Algunas propiedades físico-químicas de los fármacos y sus metabolitos favorecen el transporte de éstas a través del perfil del suelo, hasta alcanzar las aguas subterráneas lo que lleva a la contaminación de los acuíferos (Drillia *et al.*, 2005). Estudios recientes han detectado más de 80 compuestos con actividad farmacológica (Heberer, 2002) en aguas superficiales a niveles de  $\text{ng L}^{-1}$  a  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Los niveles más altos podrían encontrarse en sitios cercanos a vertidos de aguas residuales. Al entrar en el medio acuático estos compuestos se convirtieren en riesgos potenciales para la salud de la vida acuática, incluso a niveles traza que van

desde ng/L (Li, *et al.*, 2014). Los productos farmacéuticos y sus metabolitos se eliminan por la orina a través de las aguas residuales urbanas (Kümmerer, 2011).

En la **Tabla 2**, se muestran la clasificación de algunos productos fármacos reportados en el medio acuático.

**Tabla 2.** Clasificación de algunos compuestos químicos y fármacos detectados en el medio acuático.

<b>Fármacos</b>	<b>Compuesto detectado</b>	<b>Uso</b>
Analgésicos y antiinflamatorios	Acetaminofeno (analgésico), diclofenaco, ibuprofeno, cetoprofeno, naproxeno, fenazona, indometacina	Estos compuestos son los más usados en el mundo debido a su fácil acceso.
Antibióticos	Sulfonamidas, fluoroquinolonas, trimetoprim, clortetraciclina, eritromicina, lincomicina, oxitetraciclina, tetraciclina, roxitromicina, tilosina	Los antibióticos / antimicrobianos son medicamentos vitales para el tratamiento de infecciones bacterianas tanto en humanos como en animales
Antiepilépticos	Carbamazepina	Los antiepilépticos se usan comúnmente en la medicina para detener, prevenir, o convulsiones de control (convulsiones, convulsiones parciales, convulsiones tónico-clónicas, etc.)
Beta-bloqueadores	Benzofenona, metilbencilideno alcanfor, octilmetoxicinamato	Los agentes de protección solar proporcionan la protección contra los

		efectos nocivos de la radiación ultravioleta procedente del sol
Anticonceptivos	7 $\alpha$ -etinilestradiol	Los anticonceptivos orales son sustancias químicas tomadas por vía oral para inhibir la fertilidad normal actuando sobre el sistema hormonal.

Fuente: Esplugas, 2007

## 2.6 Contaminación ambiental por fármacos

La utilización de antibióticos para controlar enfermedades infecciosas es uno de los mayores avances en la atención sanitaria humana y veterinaria. Sin embargo, el uso generalizado de antibióticos ha ido acompañado de un preocupante aumento en la prevalencia de bacterias resistentes a los antibióticos. Esta evidencia motivó numerosos estudios sobre la diversidad y distribución de bacterias resistentes a los antibióticos y determinantes genéticos de resistencia no sólo en la clínica, sino también en diferentes compartimentos ambientales. Existe una particular importancia que el ciclo antrópico del agua (aguas residuales/agua superficial/agua potable) puede tener en el desarrollo y difusión de organismos resistentes a los antibióticos (Dantas, 2008)

Los antibióticos son los fármacos más estudiados debido a dos factores principales: por la posibilidad de que se generen fenómenos de resistencia bacteriana y porque el porcentaje de eliminación de estos compuestos en las plantas de tratamiento es reducido. Los antibióticos más frecuentemente detectados y más abundantes en las PTARs son el trimetoprim, ciprofloxacino, ofloxacino, sulfametoxazol, eritromicina y su metabolito (Gurke et al., 2015). Algunos autores sostienen que este hecho puede ser debido a que los fármacos excretados en forma de metabolitos conjugados con ácidos glucurónidos u otros compuestos polares, podrían ser convertidos otra vez en sus formas libres, mediante la escisión de estas conjugaciones por los

microorganismos durante el proceso de tratamiento (Ternes, 2001; Miao *et al.*, 2002).

Los productos farmacéuticos como los productos activos, una vez que llegan al ambiente, pueden ser transportados y distribuidos en el agua, aire, suelo o sedimentos dependiendo de factores tales como las propiedades fisicoquímicas del producto y las características del medio receptor (Quesada *et al.*, 2009).

Los fármacos tienen efectos adversos en bacterias ya que generan resistencia a antibióticos, así como esterilidad y feminización en peces (Deegan *et al.*, 2011; Kümmerer, 2009a; Panizza y Cerisola, 2009).

La Administración de alimentos y medicamentos de Estados Unidos (FDA por sus siglas en inglés) y la Unión Europea (UE) encaminaron sus estudios hacia la evaluación de impactos ambientales y al desarrollo de estrategias de tratamiento, estudio de metabolitos, toxicidad, técnicas de análisis y de biorremediación del agua. (Quesada *et al.*, 2009).

Carmichael (1978) elaboró un informe sobre el control de la contaminación ambiental en la industria farmacéutica, en el cual se exhibe la evaluación del impacto ambiental en los diversos procesos de purificación de agua y sus regulaciones, así mismo manifiesta las características de las aguas residuales, su recuperación, tratamiento y su disposición (Ramos Alvariño, 2006). A partir de 1980, se empieza a publicar estudios sobre la presencia de fármacos y sus derivados en el ambiente. Estos artículos se centran en la concentración de compuestos específicos en distintos medios acuáticos. Donde es constante las concentraciones de fármacos y sus derivados tanto en efluentes de plantas de tratamientos como de aguas naturales (Córdoba y Rodríguez, 2004)

## **2.7 Fármacos del estudio**

De los CE de Carbamazepina (CBZ) y Trimetoprim (TMR) resultan complicadas las técnicas analíticas para su detección por su alta especificidad y las bajas concentraciones en el medio acuoso. (Tejada, 2014).

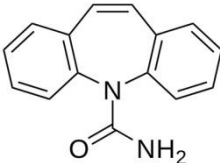


### 2.7.1 Carbamazepina

La CBZ es una droga antiepiléptica, ha sido encontrada con una alta frecuencia a nivel mundial (Zhang y Geiben, 2010). Se descompone con facilidad y es fuertemente adsorbible en los sólidos. Estas propiedades llevan a una pobre eliminación de CBZ, generalmente por debajo del 10% en plantas de tratamiento de agua residual e incluso en biorreactores de membrana permanece estable durante el transporte entre los compartimientos acuáticos (Zhang *et al.*, 2008).

En la **Tabla 3** se muestran sus características y propiedades.

**Tabla 3.** Propiedades físicas, químicas y farmacológicas de la CBZ.

Características	Carbamazepina
Estructura	
Fórmula	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O
Peso molecular	236.97 g mol <sup>-1</sup>
Uso	Analgésico, antiepiléptico
Solubilidad en agua	17.7mg L <sup>-1</sup> (25 °C)
Metabolitos en orina	CBZ, CBZ-epóxido, CBZ-diol, CBZ-acridan, 2-OH-CBZ, 3-OH-CBZ
Vida media de eliminación	25-65 h

### 2.7.1.1 Metabolismo de la carbamazepina

Después de la administración de algunos fármacos, éstos no son completamente metabolizados. Parte del fármaco y algunos metabolitos no metabolizados son subsecuentemente excretados del cuerpo vía urinaria y fecal. Aproximadamente entre el 25 y el 30% de la dosis administrada por vía oral de CBZ se excreta sin cambios del cuerpo humano mientras que la CBZ absorbida pasa por un metabolismo excesivo (Paltiel et al., 2016; Zhang et al., 2008). Aproximadamente el 72% de la CBZ administrada por vía oral es absorbida, mientras que el 28% es descargado sin cambios a través de las heces. Ésta se encuentra entre los fármacos detectados con mayor frecuencia en efluentes de aguas residuales a concentraciones relativamente altas de aproximadamente 1.0 mg/L (Clara et al., 2004; Verlicchi et al., 2012).

La CBZ es metabolizada principalmente en hígado, dando como resultado la formación de varios metabolitos principalmente 10,11-dihidro-10,11-epoxycarbamazepina (CBZ-epóxido) y trans-10,11-dihidro-10,11-dihidroxicarbamazepina (CBZ-diol).

El compuesto 10,11 epoxycarbamazepina (EP-CBZ) es un metabolito terapéuticamente activo, que se excreta del cuerpo aproximadamente el 2% de la dosis administrada por vía oral, y por lo tanto se detecta en aguas residuales recuperadas en un rango de concentración de 50 a 120 ng/L (Bahlmann *et al.*, 2014; Bueno *et al.*, 2012).

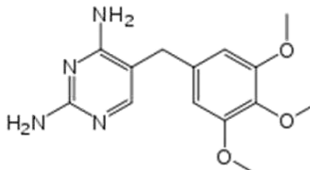
Por su parte, la 10,11-dihydro-10,11-trans-dihydroxicarbamazepina (DiOH-CBZ), que no es terapéuticamente activa, es el metabolito de CBZ más común que se encuentra en la orina (30% de la dosis oral). DiOH-CBZ es el metabolito predominante detectado en aguas residuales recuperadas en concentraciones iguales a la del compuesto principal (Leclercq *et al.*, 2009; Miao *et al.*, 2005).

### 2.7.2 Trimetoprim (TMR)

En la actualidad, algunos antibióticos son foco de especial interés, ya que no son eficientemente eliminados en las PTARs. El TMR ha sido detectado en el medio

ambiente en concentraciones de  $\mu\text{g L}^{-1}$  en efluentes de PTAR (Batt *et al.*, 2007; Nagulapally *et al.*, 2009). De hecho, el TMR sólo es parcialmente eliminado mediante tratamientos convencionales y en tratamientos que utilizan biorreactores de lecho fijo (Göbel *et al.*, 2007). Además, el TMR es altamente soluble en agua y cuando es sometido a tratamientos biológicos, presenta una modesta absorción en la biomasa (Batt *et al.*, 2006). **La Tabla 4** muestra las principales propiedades del TMR.

Tabla 4. Propiedades físicas, químicas y farmacológicas del TMR

Características	Trimetoprim
Estructura	
Fórmula	$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_3$ 290.32 $\text{g mol}^{-1}$
Peso molecular	Bactericida, inhibe la síntesis de ác. Folínico
Uso	1- y 3-óxidos y los derivados 3- y 4-hidroxi
Metabolitos	
Vida media de eliminación	24

## 2.8 Efectos de los contaminantes emergentes

Los compuestos emergentes presentan efectos significativos alterando al 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 empaques de 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). 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).

El contacto de los productos farmacéuticos con los ecosistemas acuáticos conduce a un riesgo para el equilibrio biológico del ambiente. Los estudios de toxicidad han revelado efectos nocivos relevantes de aguas residuales hospitalarias sobre organismos acuáticos (Emmanuel et al., 2004). Estudios han encontrado aumento en la presencia de bacterias resistentes en alcantarillas que reciben efluentes de aguas residuales hospitalarias (Schwartz, 2000).

Una toxicidad acuática aguda debida a drogas y metabolitos fue observada por Kim et al, (2004) usando bacterias marinas (*Vibrio fischeri*), un invertebrado de agua dulce (*Daphnia magna*), y el pez japonés medaka (*Oryzias latipes*). Correa y Hoffmann, (2005) estudiaron la variación de respuesta de las drogas D-anfetamina, pentobarbital de sodio, diazepam, b-carbolina y solución salina en el pez *Gymnotus carapo*. Brandao et al, (2000) evaluaron los efectos bioquímicos y de comportamiento empleando fármacos anticonvulsivos neuroactivos (diazepam, CBZ y fenitoína) en el pez semilla de calabaza (*Lepomis giboso*). Concluyeron que los cambios de comportamiento de los peces a través del uso de parámetros de estrés oxidativo como la presencia de glutatión reductasa, glutatión S-transferasas, catalasa y peroxidación lipídica. Mientras que la exposición de plantas y animales acuáticos a las drogas puede tener consecuencias biológicas debido a que muchos de estos son consumidos por los humanos, esto podría también ser una importante ruta de exposición (Kümmerer, 2011)

Es evidente el problema ambiental en todo el mundo, países como España, Alemania, China, Canadá, Francia, USA, entre otros, han comenzado a elaborar

estrategias y normas sobre el control de estos contaminantes, productos farmacéuticos como el diclofenaco y el 17 $\beta$ -estradiol. Estos se incluyen en las listas de la EPA-USA como candidatos a regulación (Stewart *et al.*, 2014). Sin embargo, el principal problema en la mayoría de los países es el enorme número de productos farmacéuticos disponibles en el mercado, dificultando tener una evidencia física sobre sus efectos sobre la salud y el medio ambiente (Gilbert, 2010).

Carter *et al.*, (2014) identificaron la presencia de diversos fármacos en las aguas subterráneas del acuífero Cape Cod y en el 60% de los pozos muestreados presentaron concentraciones desde 0.7 ng/L de TMR y 113 ng/L de sulfametoxazol.

Stewart *et al.*, (2014) encontraron 46 compuestos farmacéuticos de once clases diferentes, en muestras de sedimentos de estuarios y sedimentos de plantas tratadoras. Los principales grupos encontrados fueron analgésicos, antiinflamatorios no esteroideos, reguladores de lípidos, psiquiátricos, antiácidos, antibióticos, beta-bloqueadores, barbitúricos y antihipertensivos, en concentraciones que variaron desde 0.2 hasta 7.7 ng/g.

Novo *et al.*, (2013) realizaron diversos estudios acerca de estos contaminantes farmacéuticos considerando el grupo al que pertenecen identificado el origen, la persistencia y la remoción de los antibióticos. Ramos *et al.*, (2011) y Kosjek *et al.*, (2005) observaron el comportamiento de los antiinflamatorios no esteroideos en las aguas residuales y en las personas en contacto con ellos. Mendoza *et al.*, (2014) y Kosjek *et al.*, (2012) observaron el comportamiento de los ansiolíticos.

Pesticidas como dicloro-difenil-tricloroetano (DDT) ha causado efectos hormonales provocando adelgazamiento en la cascara de huevo de diferentes especies, daños en la función reproductiva en el hombre y cambios de comportamiento en humanos (Colborn *et al.*, 1995).

## **2.9 Remoción de CE**

Recientemente, estudios de investigación han desarrollado tecnologías alternativas de tratamiento con el objeto de reducir la concentración de fármacos en el agua

residual. Tratamientos terciarios o avanzados, como filtración por membranas, carbón activo, o procesos de oxidación (cloración y radiación ultravioleta), parecen ser bastante eficientes cuando trabajan bajo condiciones óptimas. No obstante, su uso no está ampliamente extendido todavía debido a inconvenientes como el alto coste, así como el escaso grado de implantación en el que se encuentran actualmente dichas tecnologías (Petrovic, 2007).

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 (Wang, 2001)

El saneamiento de aguas residuales de la industria farmacéutica es una labor desafiante, ya que contiene compuestos orgánicos tóxicos y no biodegradables. Se ha reportado que los procesos convencionales no han resultado eficientes para degradar fármacos y reactivos utilizados como materia prima en el proceso de síntesis benceno, hidrocarburos aromáticos, policíclicos y compuestos heterocíclicos (Sun *et al.*, 2011). En las últimas dos décadas los procesos de oxidación avanzada (POAs) han atraído cada vez más la atención como un método eficaz para eliminar los productos farmacéuticos de las aguas residuales (Yun-Hai *et al.*, 2012).

### 2.9.1 Tratamientos fisicoquímicos de remoción de CE

Diferentes tratamientos fisicoquímicos como coagulación, flotación y cloración se han utilizado para eliminar CE 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 con una remoción significativa de 90% (Adams *et al.*, 2002; Westerhoff *et al.*, 2005). Estos resultados concuerdan con Adams *et al.* (2002), donde compuestos farmacéuticos como

carbadox, sulfadimetoxina y trimetoprim, no fueron removidos utilizando coagulantes como sulfato de aluminio y sulfato férrico. De igual manera en otros estudios, la coagulación resultó ineficiente para la eliminación de diclofenaco, CBZ, ibuprofeno y ketoprofeno (Petrovic *et al.*, 2003; Vieno *et al.*, 2006).

La oxidación electroquímica de contaminantes orgánicos sobre electrodos de diamante con boro (BDD) a nivel de laboratorio ha sido estudiado ampliamente (Panizza y Cerisola, 2009). El BDD ha mostrado excelentes resultados en la degradación de compuestos orgánicos, sin embargo, su aplicación en efluentes residuales de la industria es aún limitada, ya que la tecnología de fabricación de ánodos BDD es costosa. La aplicación de ánodos BDD aparece como una respuesta prometedora para reducir el problema del medio ambiente y de salud humana generada por la descarga de efluentes de la industria farmacéutica (Domínguez *et al.*, 2011).

### 2.9.2 Tratamientos biológicos de remoción de CE

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 pueden ser separados. Sin embargo, no sucede lo mismo con moléculas como los emergentes. En un agua residual de una planta tratadora en Suiza, se encontraron compuestos como diclofenaco, naproxeno y CBZ, con una eficiencia de remoción de un 69, 45 y 7% respectivamente (Tixier *et al.*, 2003). También realizó la degradación de pesticidas (isoproturon, terbutilazina, mecoprop y metamitrona) a nivel laboratorio, donde se alcanzó casi el 100% de remoción, 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 remoción satisfactoria (Nitscheke *et al.*, 1999).

Los tratamientos biológicos se han catalogado como la tecnología más viable en el tratamiento de aguas residuales, sin embargo, solo generan una remoción parcial de CE los cuales en la mayoría son descargados en los efluentes de las plantas tratadoras. 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 reactores biológicos de membrana (RBM) o no biológicos (osmosis inversa, ultrafiltración y nanofiltración) y procesos de oxidación avanzada (POA) (Feng, 2013). Estos sistemas son considerados como los más apropiados para remover concentraciones traza de CE. Los RBM son considerados como una mejora al tratamiento microbiológico de aguas residuales, sin embargo, debido a cuestiones económicas es limitada su aplicación en plantas tratadoras 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  $DBO_5$ , lo que hace que las bacterias se vean obligadas a mineralizar los compuestos orgánicos de poca biodegradabilidad, además el largo tiempo de vida del lodo da a las bacterias tiempo suficiente para adaptarse al tratamiento de sustancias resistentes (Cote *et al.*, 1997).

En este estudio se evaluará la remoción de contaminantes emergentes en aguas residuales municipales empleando el proceso de biofiltración con cama orgánica. Al conocer la composición de CE en las aguas crudas y efluentes del mismo se hará la correcta selección del tipo de biofiltro más adecuado de acuerdo al resultado obtenido.

## **2.10 Productos farmacéuticos**

De todos los contaminantes emergentes los que probablemente suscitan mayor interés en su estudio en los últimos años son los fármacos. El consumo de fármacos en 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 la de los pesticidas (Focazio *et al.*, 2004).



Las vías principales de productos farmacéuticos en el medio ambiente son a través de la excreta humana y la eliminación de productos no utilizados. Estos residuos farmacéuticos son transportados al ciclo del agua por diferentes rutas: las plantas de tratamiento de aguas residuales actúan como uno de estos canales a los cuerpos de agua porque muchos de estos compuestos no son realmente retenidos en los procesos de purificación (Ternes *et al.*, 2002).

Los contaminantes ambientales provienen de una variedad de fuentes y pueden entrar en aguas superficiales por numerosas rutas de transporte. La descarga directa de contaminantes orgánicos en aguas superficiales puede producirse a través de efluentes de plantas de tratamiento de aguas residuales, efluentes industriales o fugas de lagunas de almacenamiento (Shapell, 2006). Los contaminantes también se transportan a las aguas superficiales por rutas indirectas como la escorrentía, desde paisajes agrícolas, residenciales o urbanos (Hoffman *et al.*, 2000) y a través de la migración de aguas subterráneas contaminadas con tierra. Puede ser difícil identificar las fuentes de contaminantes orgánicos emergentes en los sitios caracterizados por el uso mixto de la tierra y esto a su vez puede hacer que sea difícil de controlar la liberación de los CE (Lee *et al.*, 2004).

Mientras que algunos medicamentos se eliminan en <10% (por ejemplo, atenolol y CBZ), y otras pueden eliminarse casi por completo (por ejemplo, propranolol) (Catensson, 2008).

Fármacos, drogas ilícitas/recreativas también puede ingresar a la hidrosfera a través de efluentes de plantas de tratamiento de aguas residuales. Como resultado, la exposición de organismos acuáticos a estos fármacos se está convirtiendo en una importante preocupación ambiental. El análisis y seguimiento de fármacos en lagos, ríos y océanos y organismos acuáticos es ahora una mayor área de investigación (Barceló, 2005)

Las concentraciones a las que se han encontrado en aguas superficiales como consecuencia de una eliminación incompleta en las plantas de depuración de agua o aguas subterráneas se sitúan normalmente en el rango de ng/L o µg/L, mientras que, en suelos y sedimentos, en donde pueden persistir largos periodos de tiempo,

alcanzan concentraciones hasta de g/Kg (Barceló, 2005). Pero lo que ha despertado una mayor preocupación es el hallazgo de algunos de ellos como el acetaminophen en aguas potables (Bedner y Maccrehan, 2006).

### **2.11 Detección y cuantificación de CE.**

La espectrofotometría ultravioleta visible es una de las técnicas ópticas más utilizadas para el análisis de estructuras moleculares, así como de identificación química de compuestos desconocidos, debido principalmente a que el análisis no altera o destruye la muestra, siendo relativamente rápido (de 2 a 3 minutos). El análisis UV-Vis tiene aplicaciones sobre la investigación, la industria, control de calidad, el medio ambiente, alimentos, materiales y forenses, entre otros (Sirtori, 2010)

La espectroscopia UV-Vis se basa en el análisis de la cantidad de radiación electromagnética (en el rango de longitudes de onda del ultravioleta y visible) que puede absorber o transmitir una muestra en función de la cantidad de sustancia presente. Todas las técnicas de absorción suponen que cuando una radiación incide sobre una muestra se produce una absorción parcial de esta radiación, lo que hace que se produzca una transición entre los niveles energéticos de la sustancia: átomo, molécula o ion,  $X$ , pasando esta al estado excitado,  $X^*$ , el resto de radiación es transmitida. Así analizando una u otra se puede relacionar la cantidad de especie activa presente en la muestra.

La característica que distingue a la cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC, por sus siglas en inglés) de la mayoría de los métodos físicos y químicos de separación, es que se ponen en contacto dos fases mutuamente inmiscibles. Una fase es estacionaria y la otra móvil. Una muestra que se introduce en la fase móvil es transportada a lo largo de la columna que contiene una fase estacionaria distribuida. Las especies de la muestra experimentan interacciones repetidas (repartos) entre la fase móvil y la fase estacionaria. Cuando ambas fases se han escogido en forma apropiada los componentes de la muestra se separan

gradualmente en bandas en la fase móvil. Al final del proceso los componentes separados emergen en orden creciente de interacción con la fase estacionaria. El componente menos retardado emerge primero, el retenido más fuertemente eluye al último. El reparto entre las fases aprovecha las diferencias entre las propiedades físicas y/o químicas de los componentes de la muestra (Gomis, 2008).

En el ambiente, y a consecuencia de su interacción con matrices acuosas complejas, las concentraciones de los CE pueden hallarse en niveles traza. Como consecuencia se requieren procesos analíticos confiables y precisos para su determinación. El uso de sistemas de cromatografía líquida (HPLC) acoplada a espectrometría de masas (MS), y el uso de análisis cualitativos y cuantitativos con diferentes detectores ha sido la mejor opción para su determinación. La espectrometría de masas (MS) presenta altas ventajas de selectividad, especificidad y sensibilidad para analizar los PPCPs; ésta es la razón por la cual HPLC-MS se ha convertido en una herramienta indispensable en la investigación de este tipo de compuestos en matrices ambientales (Arrubla et al., 2016).

El desarrollo de interfases que fuesen capaces de conectar un LC con un sistema de alto vacío como el que requerían los espectrómetros de masas fue un punto clave en el éxito de la hibridación de la cromatografía líquida a un espectrómetro de masas (liquid chromatography coupled to mass spectrometry, LC-MS) y supuso un hito en la aplicación de LC para el análisis de trazas. La interfase se puede interpretar como la zona en la que las partículas líquidas que salen de la columna a través de una aguja de nebulización son cargadas positiva o negativamente hasta que implosionan en gotas diminutas de iones en estado gaseoso. A continuación, son introducidas en el detector a través de una guía de iones o Q0 sin alterar las condiciones de vacío. Aunque, históricamente han existido otro tipo de interfases, las más usadas a día de hoy son las de presión atmosférica que incluyen: la ionización por electrospray (electrospray source ionization, ESI), la ionización química a presión atmosférica (atmospheric-pressure chemical ionization, APCI) y la fotoionización a presión atmosférica (atmospheric-pressure photoionization, APPI). Una vez que la muestra es introducida en el sistema de alto vacío, los

analizadores y detectores que se emplean son los mismos que en GC-MS (Niessen, 1999).

## 2.12 Panorama de los CE en México

En México se tiene poca información científica sobre la presencia de mezclas complejas de contaminantes no regulados, que tienen diversos orígenes y que representan un problema ambiental. Durán-Álvarez *et al.*, (2014 y 2015) han abierto estas investigaciones en este país, centrándose en la cuantificación, transporte y biodegradación de contaminantes farmacéuticos como el naproxen, CBZ y triclosan.

Las aguas contaminadas con desechos de la industria farmacéutica limitan el uso del recurso para los diferentes usos productivos como el riego o la pesca y la agricultura, así como el consumo humano (agua potable) y recreación de contacto con este medio (De la Peña *et al.*, 2013). La liberación de productos farmacéuticos aún en bajas concentraciones (ppm o ppb), debido a la ineficiencia de las PTAR de las industrias farmacéuticas, pueden llegar a bioacumularse y provocar severos daños al medio ambiente (Singh *et al.*, 2014). La primera vez que se identificaron contaminantes farmacéuticos en aguas residuales fue en los Estados Unidos y Europa en los años 60s (Mouli *et al.*, 2004). En los años siguientes se consideró el riesgo potencial de los desechos farmacéuticos y hasta 1999 se establece el riesgo potencial después de reconocer que la presencia de productos farmacéuticos en cuerpos de agua estaba vinculado a la feminización de los peces y la insuficiencia renal de buitres (Deegan *et al.*, 2011). En el 2002, se reportó que en países como España, Italia, Alemania, Canadá, Brasil, Grecia y Francia las descargas de analgésicos alcanzaron alrededor de 500 toneladas por año (Heberer, 2002). En México aproximadamente el 70% de las aguas residuales generadas en la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM) se descarga sin tratamiento previo.

Los sistemas y plantas de tratamiento pertenecientes a la República Mexicana han sido diseñados e implementados solo para la remoción de los contaminantes básicos de las aguas residuales: sólidos suspendidos, material orgánico y

nutrientes; debido a lo anterior, cuando los llamados CE pasan por el proceso de remoción, su concentración no se ve modificada. .

La escasez de datos ambientales disponibles sobre los CE dificulta su regulación a través de las normas mexicanas para el control de la contaminación del agua. Esto es relevante en un contexto de escasez creciente de agua dulce y donde se buscan alternativas para disponer de aguas residuales tratadas para su reutilización en la agricultura (CONAGUA, 2015).

### **2.13 Normatividad vigente**

Por legislación en materia de aguas residuales en México, las principales normas oficiales mexicanas (NOM) son las NOM-001-SEMARNAT-1996, que establece los criterios de calidad para las descargas de aguas residuales en bienes nacionales; la NOM-002-ECOL-1996, que establece los criterios para descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal y finalmente la NOM-003-SEMARNAT-1997, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes para las aguas residuales tratadas que se reúsen en servicios al público.

Ninguna de las NOMs en materia de aguas residuales establece criterios de calidad referente a los CE, considerando a grupos de farmacéuticos, pesticidas, productos de cuidado personal, drogas ilícitas, hidrocarburos, tenso activadores y/o edulcorantes. Únicamente la NOM-127-SSA1-1994, en materia de salud ambiental y de agua para uso y consumo humano, establece criterios más estrictos respecto a la calidad del agua, tales como contenido de fenoles, plaguicidas, clordano, DDT, clorados, etc. No obstante, es de suma importancia considerar a los CE en futuras legislaciones, dado que su existencia y prevalencia puede contribuir a repercusiones sobre la salud y los ecosistemas acuáticos.

### III. JUSTIFICACIÓN

Con el desarrollo de la tecnología se han producido muchos compuestos químicos sintéticos, lo que ha generado un incremento en el número de contaminantes que son considerados un potencial amenazador para el ambiente y todo organismo vivo ya que pueden aumentar la presencia de bacterias resistentes, además debido a sus propiedades físico-químicas (alta solubilidad en agua y poco biodegradable) son capaces de llegar a cualquier medio natural y representar un grave riesgo para el consumo de agua potable. Los CE se encuentran en bajas concentraciones, generalmente en partes por millón o partes por trillón, y la mayoría siguen sin estar regulados o reglamentados por la mayoría de los países. Una de las principales fuentes de CE son las aguas residuales que no reciben ningún tratamiento y aún los efluentes de PTARs, que no están diseñadas para tratar este tipo de sustancias. A fin de conocer la capacidad del proceso de biofiltración, tres tipos de biofiltros (BF) empacados con cama orgánica de astillas de mezquite y diferentes condiciones de aireación fueron evaluados. La remoción de CBZ y TMT fue analizada a través de la técnica de cromatografía de líquidos acoplada a la espectrometría de masas.

## IV. OBJETIVOS

### 4.1 Objetivo General

- Evaluar la eficiencia de remoción de trimetropim y carbamazepina en el proceso de biofiltración con cama orgánica en aguas residuales municipales variando la carga hidráulica superficial tal que el efluente cumpla con la normatividad de criterios de descarga.

### 4.2 Objetivos específicos

- Comparar la eficiencia de un sistema de biofiltros híbrido con un biofiltro anaerobio en la remoción de dos contaminantes emergentes variando al menos dos cargas hidráulicas superficiales.
- Conocer la composición de la remoción de contaminantes emergentes, en aguas residuales crudas y los efluentes de los biofiltros a través de análisis especiales de cromatografía de líquidos de alta resolución acoplados a espectrofotometría de masas.

## V. HIPÓTESIS

Los biofiltros con cama orgánica de astilla de mezquite son eficientes para la remoción de contaminantes emergentes presentes en aguas residuales municipales.

## VI. MATERIALES Y MÉTODOS

### 6.1 Fuente del agua residual municipal

El agua residual utilizada para este estudio fue proporcionada por la planta de tratamiento de aguas residuales (PTAR) Oriente de la ciudad de Durango, México, ubicada en el Km 3.5 Carretera México. El muestreo del agua residual fue sistemático, es decir el mismo día y hora de cada semana tomada a la salida del cárcamo de bombeo y transportada al laboratorio para ser almacenada. Los biofiltros fueron alimentados por medio de dos bombas peristálticas MasterFlex empleando tubería de silicón reforzado. El flujo se registró diariamente manteniéndolo constante. La Figura 1 muestra la recolección del AR en la PTAR.



**Figura 1.** Recolección de agua residual en cárcamo de bombeo.



## 6.2 Descripción del sistema de biofiltración

El sistema de biofiltros fue construido de PVC, con 2.0 m de altura, 1.80 m de columna empacada con astilla de mezquite. El sistema consistió de tres biofiltros con el siguiente arreglo: el primero fue de tipo aerobio (BA) y el segundo fue biofiltro sin aire, trabajando de manera conjunta y es lo que se consideraron como un sistema híbrido. El tercer BF fue sin aireación mecánica (BSA). La alimentación en el sistema híbrido fue en serie, el agua residual cruda alimentó al BA y su efluente alimentó al segundo biofiltro, que se denomina en adelante como biofiltro del sistema híbrido (BSH). Se probaron dos flujos de alimentación de 10 y 20 mL min<sup>-1</sup>, que equivale a las cargas hidráulicas superficiales de 0.83 y 1.07 m<sup>3</sup>m<sup>-2</sup>d<sup>-1</sup>, respectivamente.

## 6.3 Montaje de técnicas analíticas

Las técnicas que se emplearon en el laboratorio para las determinaciones se basaron en los métodos estándar (APHA, 1991), que incluyeron DBO<sub>5</sub> por el método de prueba de 5 días, 5210 B; DQO por el método de reflujos cerrados 5220 C, sólidos suspendidos totales por método gravimétrico, coliformes fecales por el método de número más probable y pH y conductividad eléctrica por métodos electrométricos. La detección y cuantificación de los CE se realizó mediante las técnicas de UV-Vis, cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) y cromatografía líquida aplicada a espectrometría de masas (LC-MS).

## 6.4 Monitoreo de muestras en los BFs.

Fueron establecidos cuatro puntos de muestreo: para la recolección del agua residual cruda y los efluentes de los BFs. El primero se ubica en la alimentación del agua residual cruda en el BA y el segundo punto a la salida del efluente del BA. El tercer punto se encuentra en la salida del sistema híbrido BSH, y por último en la salida del tercer biofiltro (BSA). En cada uno de los puntos fueron evaluados semanalmente DQO, DBO<sub>5</sub>, SST, CF, CE y pH (Figura 6.2).

## 6.5 Eficiencias de los sistemas de biofiltración

La eficiencia de remoción de cada uno de los parámetros evaluados fue calculada con la ecuación:

$$\% \text{ Eficiencia de remoción} = (100 - ([F/I] * 100))$$

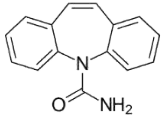
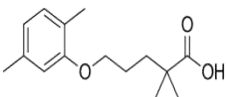
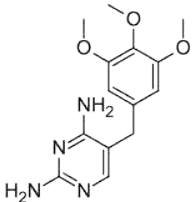
Donde F= concentración del contaminante evaluado en la salida de los biofiltros, I= concentración del contaminante evaluado en la entrada.

Posterior a este cálculo, la información se presenta en gráficas, comparando con la legislación ambiental en el rubro de aguas residuales tratadas (NOM-003-SEMARNAT-1997).

## 6.6 Detección y cuantificación de los CE

Para realizar la detección y cuantificación de los fármacos estudiados en las muestras de agua residual (influyente y efluente), se ensayaron dos estándares (compuesto altamente puro utilizado como referencia) de CBZ y TMR, de la marca Sigma Aldrich con una pureza de entre 97 y 99%. Sus propiedades fisicoquímicas se encuentran incluidas en la **Tabla 5**. Con estos fármacos se prepararon soluciones patrón en acetonitrilo a una concentración de 1000 mg/L y posteriormente filtradas con papel Whatman 0.45 µm PTFE w/GMF. En el caso del TMR se observó una disolución parcial, por lo que se procedió a su posterior calentamiento en baño María hasta llegar a la disolución total. Las soluciones experimentales o de referencia y concentración conocida se obtuvieron por dilución de las soluciones patrón. Lo anterior para ser analizados mediante un equipo de ultravioleta visible y posteriormente en HPLC y LC-MS.

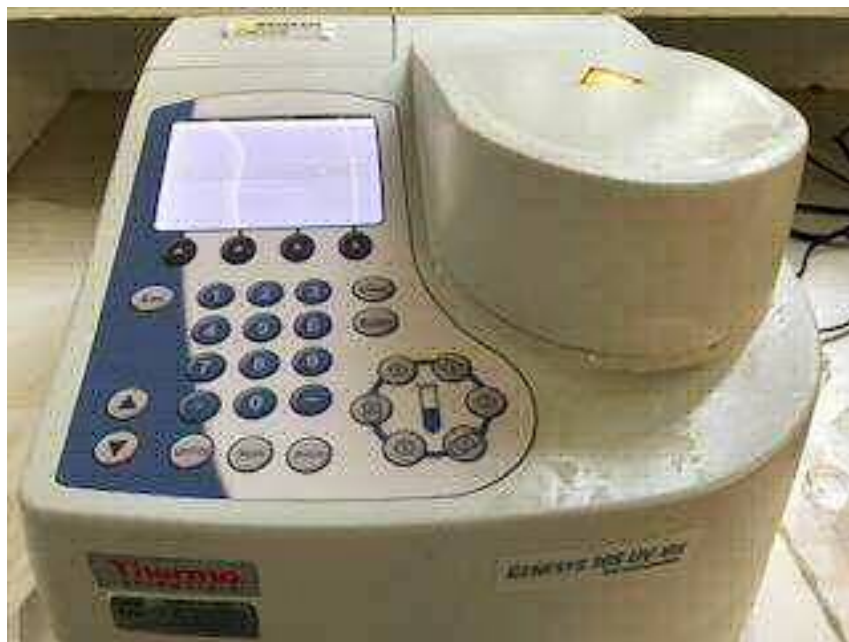
**Tabla 5.** Propiedades fisicoquímicas de los CE seleccionados.

Compuesto	Propiedades fisicoquímicas			
	Estructura química	Solubilidad (mg/L)	Peso molecular (Da)	pKa
<b>Carbamazepina</b>		15	236.27	13.94
<b>Gemfibrozil</b>		10	250.33	4.7
<b>Trimetoprim</b>		50	290.32	7.12

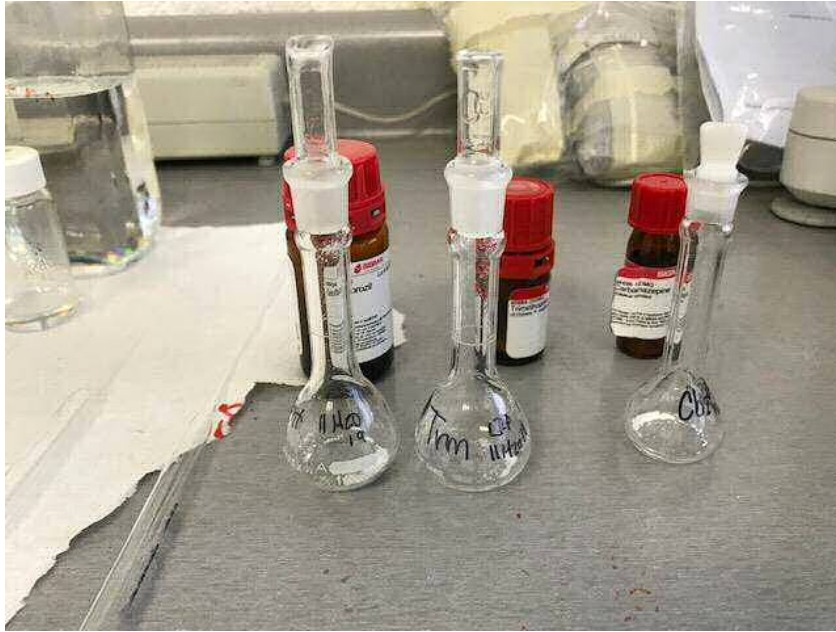
Previo a la detección en el HPLC, las soluciones estándar fueron analizadas en un espectrofotómetro UV de la marca Thermo Scientific Génesis IOS UV-VIS, con el objetivo de encontrar las longitudes de onda más adecuadas para cada uno de los fármacos resultando de esta evaluación longitudes aptas de 235 y 272 nm. La **Figura 2** muestra la preparación de los estándares, la **Figura 3** el equipo utilizado para la técnica de UV-Vis y en la **Figura 4** se observan los estándares de los fármacos ya preparados respectivamente.



**Figura 2.** Preparación de la mezcla con los estándares de los fármacos.



**Figura 3.** Espectrofotómetro UV para la determinación de longitudes de onda.



**Figura 4.** Estándares de CBZ, GFZ y TMR.

#### 6.6.1 Desarrollo del método cromatográfico

La implementación del método analítico es experimental, la selección de la fase móvil y los tiempos de retención están dados por las condiciones particulares de cada uno de los compuestos a separar. La detección de los fármacos se realizó por medio de análisis cualitativo y consiste en observar la presencia de los CE con relación a su masa y tiempos de retención.

Durante el desarrollo y optimización de las condiciones cromatográficas y con el propósito de obtener una buena separación de las muestras, se realizaron diferentes experimentos modificando cada una de las variables de la fase móvil, volumen de inyección, velocidad de flujo y temperatura.

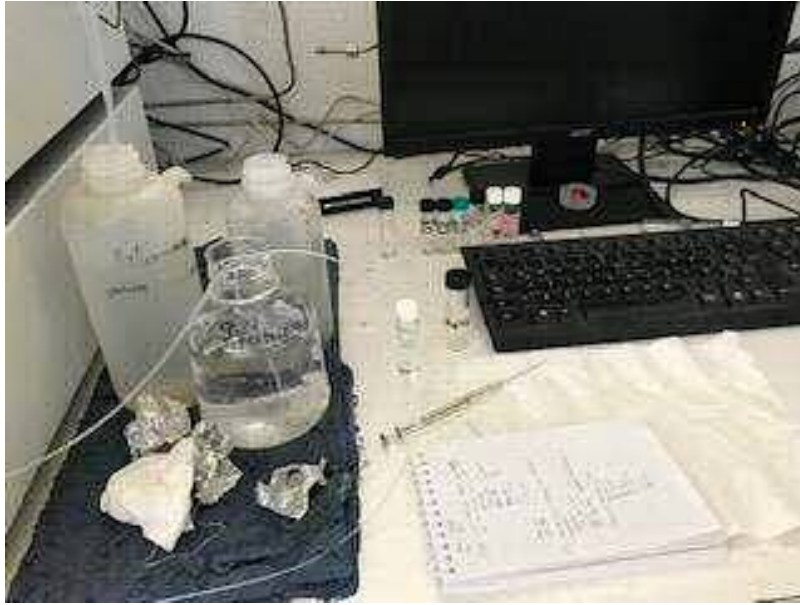
**La Figura 5** muestra la inyección de una muestra al HPLC.



**Figura 5.** Inyección de muestras en el equipo HPLC.

Para la determinación analítica de los contaminantes se desarrolló un método cromatográfico para la detección simultánea de los dos fármacos mediante la preparación de soluciones estándares de distintas concentraciones. Para ello, se utilizó un cromatógrafo de líquidos de alta resolución (YL900 liquid Chromatograph) equipado con un detector UV-IR. La columna analítica fue Agilent Zorbax 80A. Las condiciones establecidas son: volumen de inyección de 20  $\mu\text{L}$  y temperatura de 35  $^{\circ}\text{C}$ .

La **Figura 6** muestra las inyecciones de las muestras al cromatógrafo HPLC.



**Figura 6.** Procedimiento de inyección manual de muestras al HPLC

### **6.7 Determinación de la eficiencia de remoción de los contaminantes en el sistema de biofiltración.**

Para conocer cuál es el porcentaje de remoción en los fármacos, después de haber pasado por el sistema de biofiltros (híbrido e individual), se realizó la cuantificación de los contaminantes tanto en influentes como efluentes. Se analizaron las muestras en un cromatógrafo de líquidos acoplado a masas (LC/MS) (**Figura 7**) de la marca *Agilent Technologies* 1260 Infinity con un detector de tipo triple cuadrupolo 6420, operado en modo de ionización positiva, con una columna analítica C18 de fase reversa (Zorbax SB-C18) de 150 mm x 4.6 mm y tamaño de partícula de 5  $\mu\text{m}$ . En la **Figura 8** se presenta la vista lateral del equipo mencionado.



**Figura 7.** Equipo de detección de cromatografía líquida acoplado a espectrometría de masas.



**Figura 8** Perspectiva lateral equipo LC-MS.



El cromatograma se obtuvo bajo las siguientes condiciones:

- Fase móvil: A: agua- ácido fórmico 0.1%, B: agua-acetonitrilo 30-70 %.
- Flujo: 1mL/min
- Temperatura: 35 °C
- Longitud de onda de monitoreo: 235nm.
- Corrida: 20 min

Posterior a la inyección de la totalidad de las muestras y con base en los resultados obtenidos en el HPLC, se procedió a continuar con la tercera fase la cual consistió en la cuantificación de los fármacos en el LC-MS. El LC-MS cuenta con tres tipos distintos de arreglos para la cuantificación de compuestos: Modo Monitoreo de ión simple (SIM), en el que se fijan las condiciones para que sólo pase un ion con una determinada  $m/z$ . El segundo el modo SCAN: se hace un barrido de masas entre un determinado intervalo de  $m/z$ . Por último, el modo monitoreo de reacción múltiple (MRM) los dos cuadrupolos trabajan en modo SIM. Con este modo se detectan de forma específica cada uno de los compuestos que nos interesan eligiendo correctamente el ion en Q1 y en Q3.

En función de las necesidades y de los análisis previos, se corrieron las muestras en el modo MRM. Se realizó un cambio de fase móvil: agua acidificada con ácido fórmico al 0.1% -acetonitrilo (60-40%).

Debido a la particularidad del equipo y su alta sensibilidad, se realizaron diluciones de las soluciones Stock a 2 ppm.

Las condiciones de trabajo fueron las siguientes:

- Presión: 259.69 bar
- Flujo: 0.200 mL/min
- Volumen de inyección: 5  $\mu$ L
- Fragmentor: 90 V

- Temperatura: 30 °C
- Longitud de onda de monitoreo: 235 nm.

## VII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 7.1 Caracterización del agua residual del estudio

La **Tabla 6** muestra la composición del AR utilizada durante el proyecto de investigación. Los datos obtenidos fueron comparados con la clasificación de Metcalf y Eddy (1991) resultando que el influente utilizado lo clasifica como un agua residual de tipo de concentración media.

Se obtuvo una relación DQO/DBO<sub>5</sub> de 3.28 la cual de acuerdo con lo reportado por Hernández- Muñoz (1996) es un tipo de agua con la capacidad de ser tratada mediante procesos biológicos.

**Tabla 6.** Caracterización del agua residual cruda empleado en este estudio.

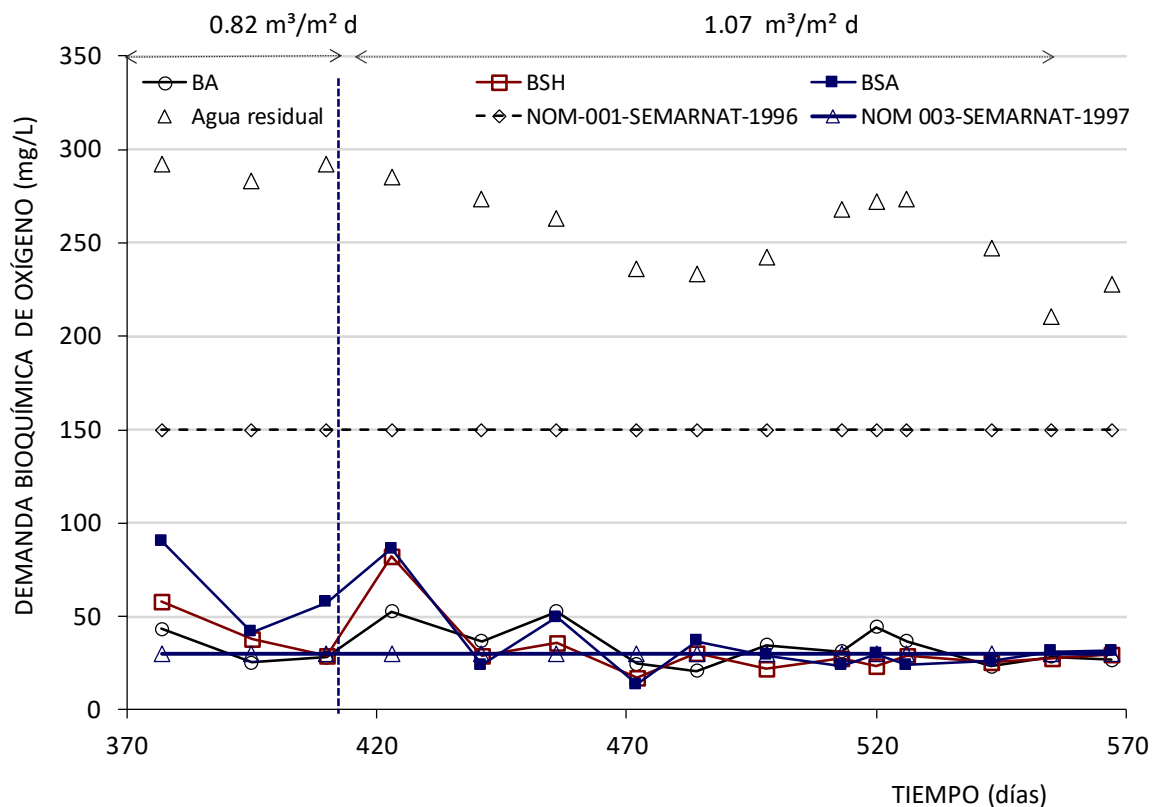
Parámetro	Concentración promedio $\pm$ desviación estándar	No. de muestras
DBO <sub>5</sub> (mg/L)	219 $\pm$ 62	15
DQO (mg/L)	718 $\pm$ 91	30
CF (NMP/100 mL)	2.73E+06 $\pm$ 2.86E+06	15
SST (mg/L)	155 $\pm$ 16.7	15

### 7.2 Remoción de la DBO<sub>5</sub>

El comportamiento de la DBO<sub>5</sub> en el periodo de estudio con dos CHS probadas se muestra en la **Figura 9**. En la primera etapa a una CHS de 0.82 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> d, se obtuvo una concentración promedio final de 23, 24 y 25 mg/L en los biofiltros BA, BSH y BSA que representa una eficiencia de remoción de 92, 91 y 91% respectivamente,. Estos valores cumplen con la NOM-001-SEMARNAT- 1996, que establecen 75 mg/L DBO<sub>5</sub> para reúso en riego agrícola y con la NOM-003-

SEMARNAT-1997, 30 mg/L para efluentes dirigidos al servicio al público con contacto indirecto u ocasional. Los resultados obtenidos indican que los efluentes pudieran ser utilizados en actividades productivas.

En la segunda etapa (CHS= 1.07 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>d), la concentración de la DBO<sub>5</sub> se incrementó en los efluentes con la CHS en los tres biofiltros, pero fue menor con respecto a la etapa anterior y aproximadamente en el día 440 de inicio del experimento se llega a una estabilización en las concentraciones obteniéndose concentraciones promedio finales de 29, 28 y 28 mg/L en el BA, BSH y BSA respectivamente. Las eficiencias de remoción para cada uno de los biofiltros fueron del 88%, 89% y 89%. Esta eficiencia de remoción y calidad en los efluentes de los sistemas fueron iguales a las obtenidas por Viguera-Cortés *et al* (2013) con fibra de agave como material filtrante orgánico y una CHS de 0.80 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> d.



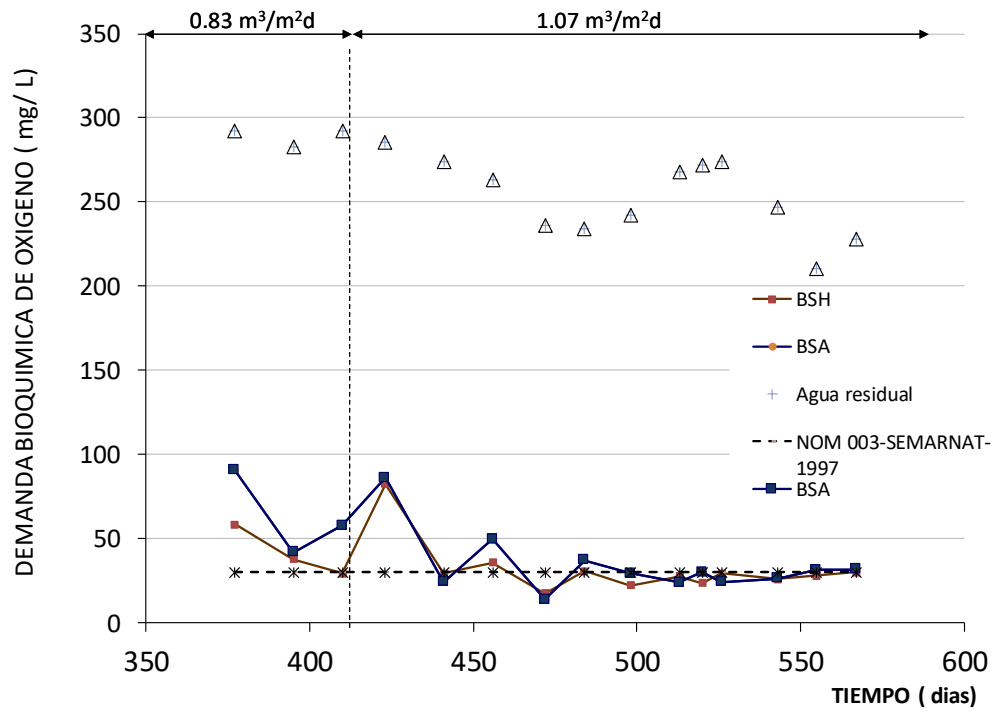
**Figura 9.** Eficiencia de remoción de la DBO<sub>5</sub> en los biofiltros empacados con astilla de mezquite.

Es importante recalcar que el BSH logró remover la mayor cantidad de DBO<sub>5</sub> en comparación con los otros dos BFs, lo que indica que el arreglo híbrido de los biofiltros es lo más indicado para cumplir con los criterios normativos para reúso en riego agrícola. Los resultados indican que la máxima CHS que soporta el sistema para cumplir con la normatividad en cuanto a DBO<sub>5</sub> es de 1.07 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> d.

Se observan mejores resultados de remoción en el biofiltro BSH, sin embargo, el BA por sí solo ya cumple con los parámetros normativos para DBO<sub>5</sub>. En función de costos, el uso del BA sin la necesidad de ser conectado en serie al segundo biofiltro es una mejor opción para remoción de contaminantes en AR.

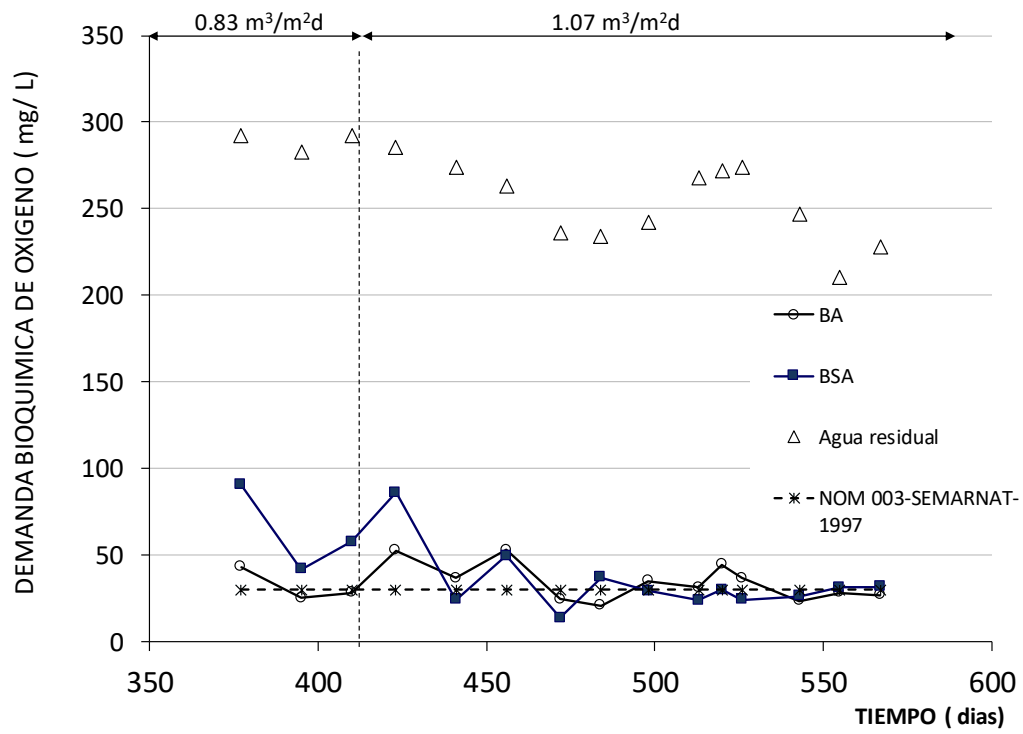
#### 7.2.1 Comparación de las remociones de DBO<sub>5</sub> entre los biofiltros.

La **Figura 10** muestra las concentraciones de DBO<sub>5</sub> entre BSA y BSH. La comparación de la remoción de DBO<sub>5</sub>, muestra que el BSH remueve 89% y que el BSA un 79%. Para la segunda CHS se observa un pico de elevación en la concentración de la demanda bioquímica aproximadamente en el día 410 del proceso experimental, esto debido al incremento de flujo y por lo tanto a una mayor CHS. Para el caso de los biofiltros individuales, la remoción de DBO<sub>5</sub> es mayor en el caso del aerobio (BA), lo que nos indica que la aerobiosis genera un aumento en la remoción de la demanda.



**Figura 10.** Comparación de la eficiencia de remoción de la DBO5 entre el BSH y el BSA.

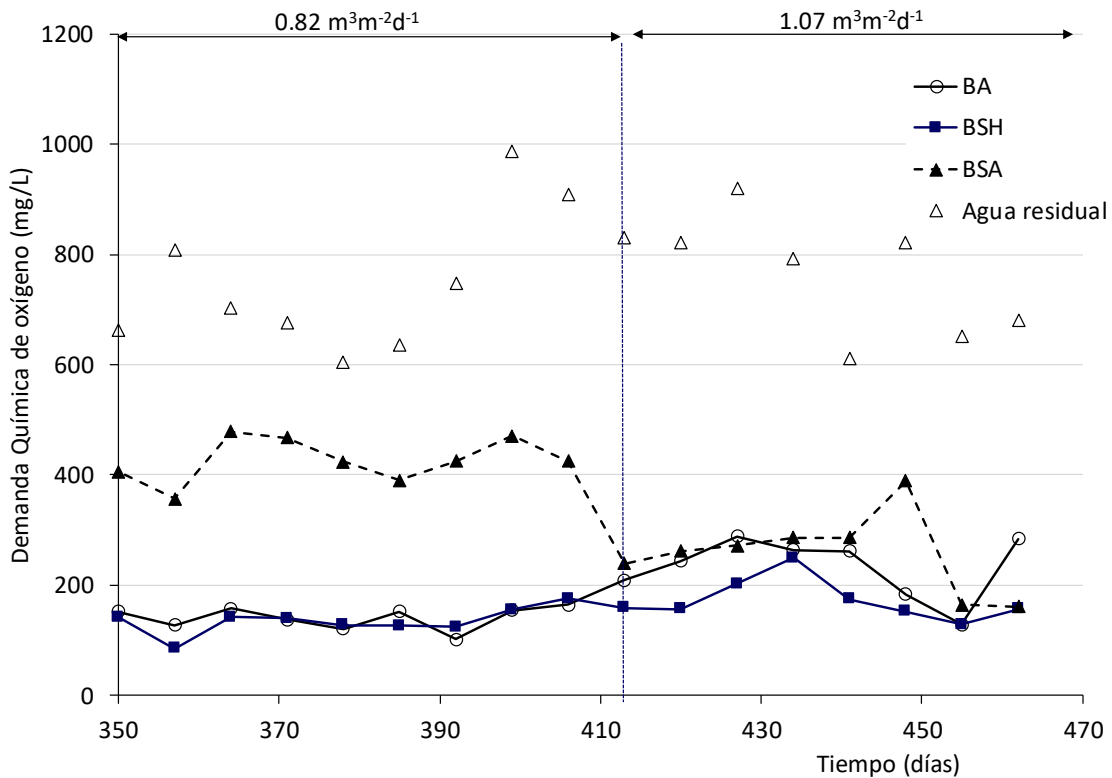
En la **Figura 11** muestra la comparación del comportamiento de la remoción de la concentración de DBO5 entre el BA y BSA. Al término de la primera CHS, el BSA tuvo una remoción de DBO5 con una concentración promedio final de  $25 \text{ mg L}^{-1}$  mientras que el BA obtuvo una concentración final de  $23 \text{ mg L}^{-1}$  con porcentajes de remoción correspondientes a 91 y 92 %, que fue suficiente para cumplir con la normatividad para reúso de sus efluentes. Sin embargo el BF sin aire incrementó la concentración de la DBO5 en los efluentes, que afectó en que la duración de las etapas para los cambios en las CHS. Al finalizar la segunda CHS, las concentraciones promedio finales fueron de 28 y  $29 \text{ mg L}^{-1}$  que corresponden a eficiencias de remoción de 89 y 88 % para BSA y BA respectivamente.



**Figura 11.** Comparación de la eficiencia de remoción de la DBO5 entre el BA y el BSA

### 7.3 Remoción de la DQO

Respecto al comportamiento de la remoción de la DQO, se muestra la **Figura 12**. Durante la primera fase (CHS=  $0.82 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{d}$ ) la eficiencia de remoción en el BA fue mayor en comparación al BSA. Al aumentar la CHS a  $1.07 \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ d}$ , se observa un pico de aumento en la concentración del BSA pero con menor magnitud que en la etapa anterior, la misma tendencia se observó en el BA entre el periodo comprendido entre los días 450 y 460 de funcionamiento.

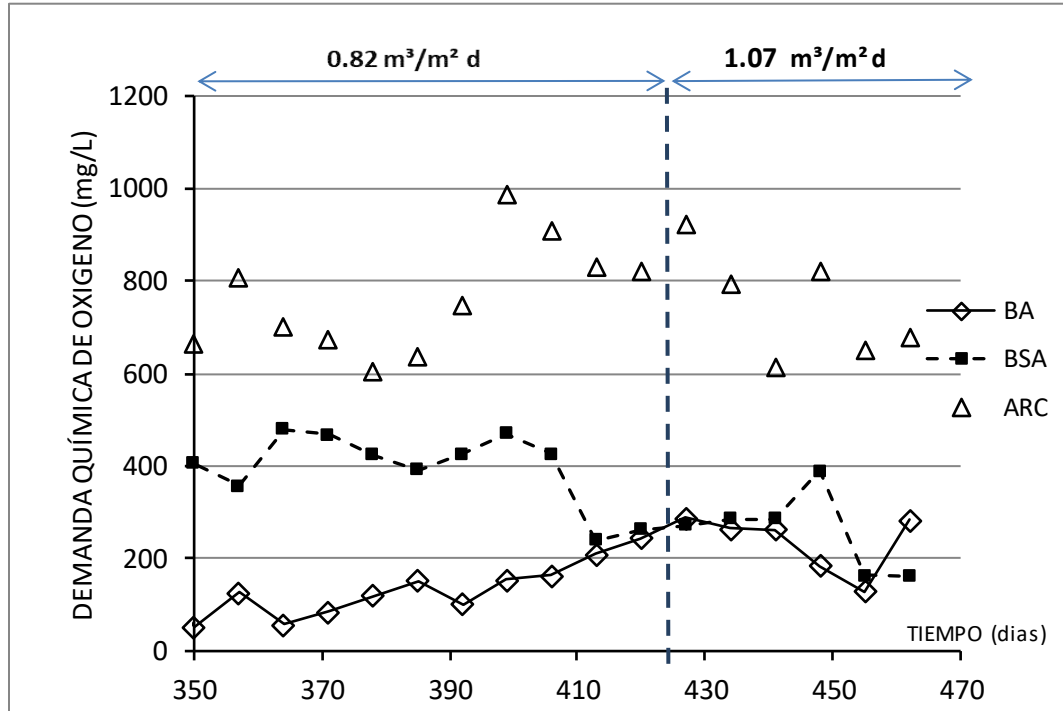


**Figura 12.** Comportamiento de la remoción de DQO en los biofiltros



### 7.3.1 Comparación de las remociones de DQO entre los biofiltros.

La **Figura 13** muestra la comparativa entre las concentraciones del parámetro DQO entre los biofiltros BA y BSA.

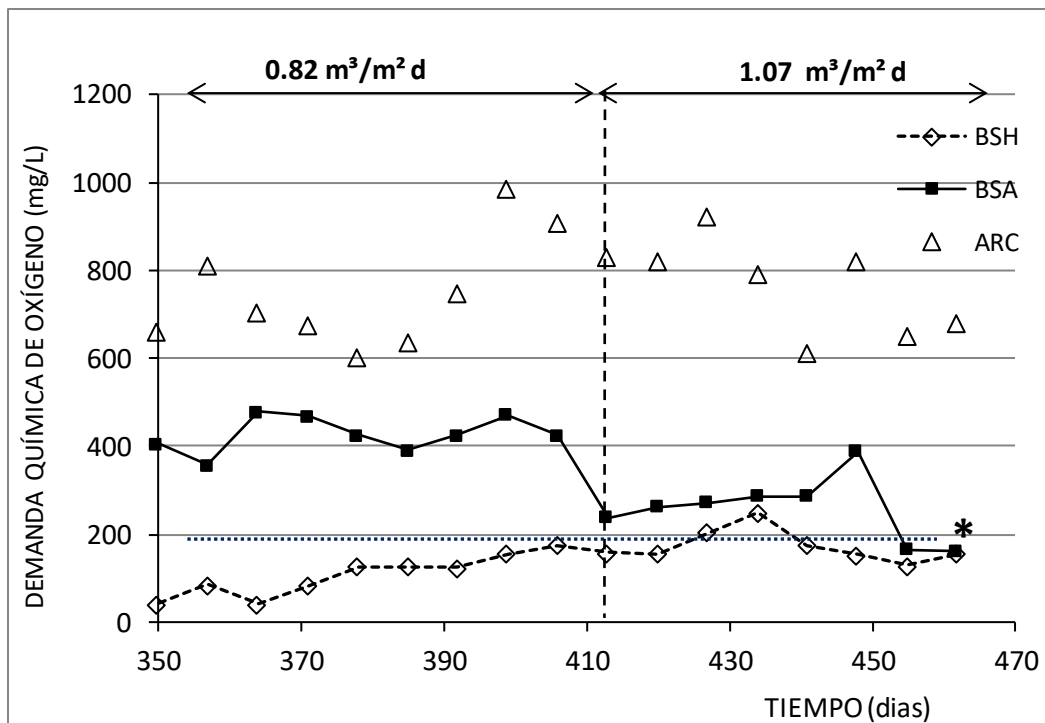


**Figura 13.** Comparación de la remoción de DQO entre BA y BSA

Al momento de detener la CHS de  $1.07 \text{ m}^3 \text{ m}^2 \text{ d}^{-1}$  y debido al aumento de la carga, hubo un incremento en la concentración del efluente de ambos sistemas, pero más pequeña que en la carga anterior; 24 días después se presentó una remoción del 65% en el BF con aire y del 29% en el BF sin aire y al término de esta etapa la eficiencia aumentó al 88% en el BF con aire y a 82% en el BF sin aire. De acuerdo a estos resultados se obtuvieron concentraciones promedio de  $199$  y  $238 \text{ mgL}^{-1}$  en BA y BSA respectivamente. La eficiencia del sistema fue similar a la obtenida por Viguera-Cortés et al. (2013) en un 80% con una CHS de  $0.80 \text{ m}^3 \text{ m}^2 \text{ d}^{-1}$ .

En **Figura 14** muestra la remoción de DQO entre los biofiltros BSH y BSA. Con claridad se observa que el porcentaje de remoción del BSH es mayor que la del BSA, lo anterior se debe a que la combinación del sistema híbrido es mejor para la remoción de este parámetro en comparación con el biofiltro individual sin aire por la combinación de ambos procesos. Las concentraciones promedio final al concluir la primera CHS fueron de 152 y 441 mg L<sup>-1</sup> con porcentajes de remoción de 83 y 50% para BSH y BSA respectivamente.

Al inicio de la segunda CHS ( $1.07 \text{ m}^3\text{m}^{-2}\text{d}^{-1}$ ) se observa una disminución en la concentración del parámetro para ambos sistemas obteniéndose concentración es promedio finales de 146 y 238 mg L<sup>-1</sup> con porcentajes de remoción de 80 y 67 % para BSH y BSA respectivamente, obteniendo así que la remoción de DQO es mayor en el biofiltro sin aire.



**Figura 14.** Comparación de la eficiencia de remoción de la DQO entre el BSH y el BSA.

## 7.4 Remoción de coliformes fecales

### 7.4.1 Comparación de las remociones de CF entre los biofiltros

En cuanto a la remoción de CF, en la **Figura 15** se observa que en la primera CHS, hubo una disminución en la concentración de este contaminante, al subir a la segunda carga se mantiene constante la cantidad. Las concentraciones promedio finales alcanzadas durante la primera CHS fueron de 2637, 413 y 2767 NMP con remoción de 3, 4 y 3 unidades logarítmicas para BA, BSH y BSA respectivamente.

Las concentraciones promedio para la finalización de la segunda CHS fueron de 2350, 545 y 3150 NMP con 3,4 y 3 unidades logarítmicas de remoción para BA, BSH y BSA respectivamente.

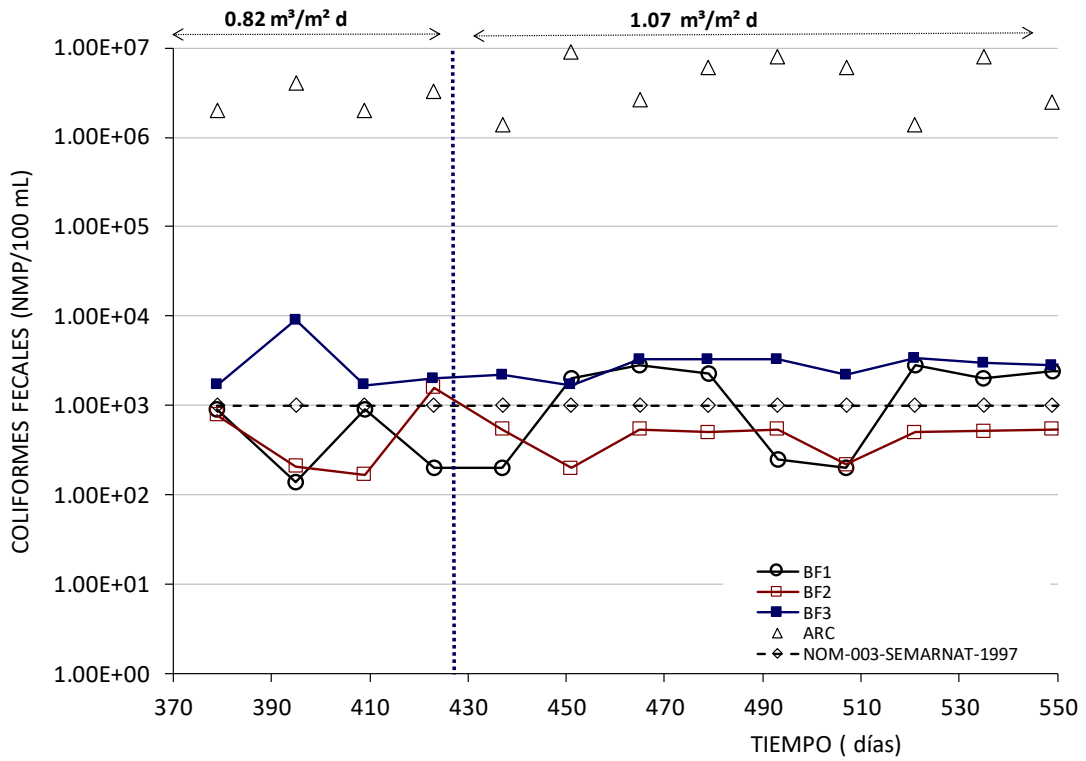
Estos resultados demuestran que al BSH es el mejor en cuanto a remoción de CF comparado con los biofiltros BA y BSA.

Esto aplica para ambos sistemas (BA-BSA y BSH-BSA). El sistema híbrido logra seguir los límites máximos permisibles en ambas cargas mientras que el BA sufre un ligero aumento al subir a la segunda CHS. Tanto el BA como el BSH logran una remoción de cuatro unidades logarítmicas en ambos BFs. Este resultado concuerda con lo reportado por Viguera-Cortés *et al.* (2013) a una CHS de  $0.27 \text{ m}^3\text{m}^{-2}\text{d}^{-1}$  y con lo reportado por Garzón-Zúñiga *et al.* (2008) con una CHS de  $0.30 \text{ m}^3\text{m}^{-2}\text{d}^{-1}$ , quienes reportan que la remoción inicial podría estar dada por fenómenos físicos de filtración y a partir de que aumenta la remoción podría existir un proceso de predación por amebas tecadas que se identificaron en los BFs de su estudio, que de acuerdo a Nicolaeus *et al.* (2005) se alimentan de bacterias de vida libre.

El sistema híbrido (BA y BSH) resulta en una mayor remoción de los CF, ya que originan que una mayor cantidad de CF logren eliminarse por lo que este tren de tratamiento resulta eficiente al remover cuatro unidades logarítmicas igual a lo reportado por Garzón-Zúñiga *et al.* (2008) y Garzón-Zúñiga y Buelna (2011), que utilizaron astillas de madera y fibras tropicales, y tabachin y jacaranda, respectivamente como MFO, a CHS menores, de 0.30 y 0.078

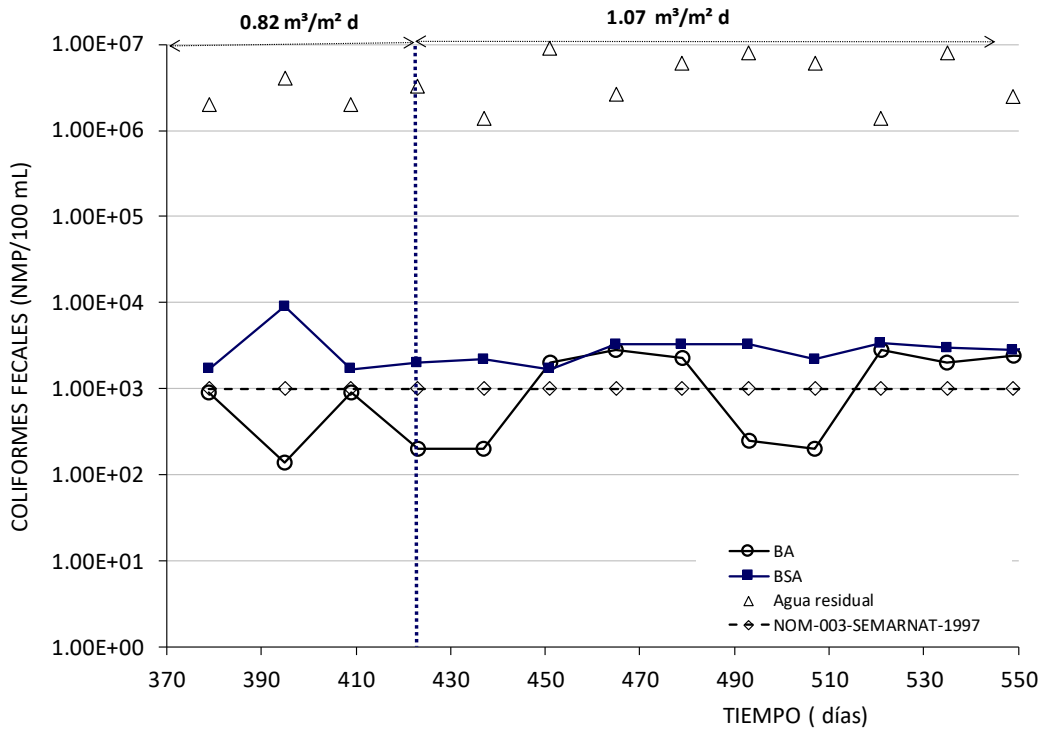
$m^3m^{-2}d^{-1}$  respectivamente.

Al comparar el BA y el BSA se obtuvo una mejor remoción en el aireado (4 U log) que el BSA (3 U log).



**Figura 15.** Comparación de la eficiencia de remoción de CF entre el BSH, BA y BSA

En la **Figura 16** se observa el comportamiento de remoción de CF entre BA y BSA. Se obtuvieron concentraciones promedio finales durante la primer CHS de 2367 y 2767 NMP con 3 unidades logarítmicas de remoción (ambos) para BA y BSA respectivamente. Al finalizar la segunda carga, las concentraciones promedio obtenidas fueron de 2350 y 3150 NMP con 3 unidades logarítmicas de remoción (en ambos casos) para BA y BSA respectivamente. Los resultados obtenidos demuestran que el BA genera una mayor remoción de CF en comparación con BSA.

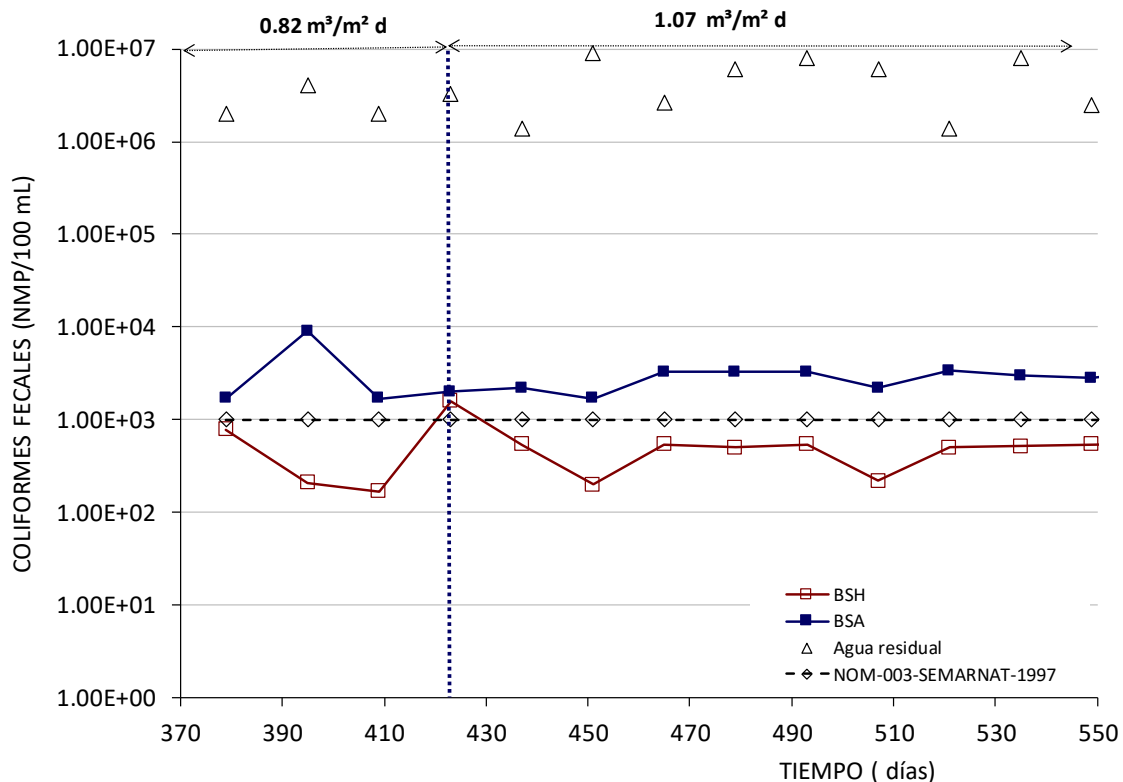


**Figura 16.** Comparación de la eficiencia de remoción de CF entre el BA y el BSA

En la siguiente figura (**Figura 17**) se observa la comparación de las remociones de CF entre BSH y BSA. Al término de la primera CHS se obtuvieron concentraciones

promedio finales de 413 y 2767 NMP que corresponden a 4 y 3 unidades logarítmicas de remoción en BA y BSA respectivamente.

Por otro lado, al finalizar la segunda carga las concentraciones finales obtenidas fueron de 545 y 3150 NMP con 4 y 3 unidades logarítmicas de remoción para BSH y BSA respectivamente. Estos resultados demuestran la mayor eficiencia de remoción en el biofiltro BSH a comparación del BA.



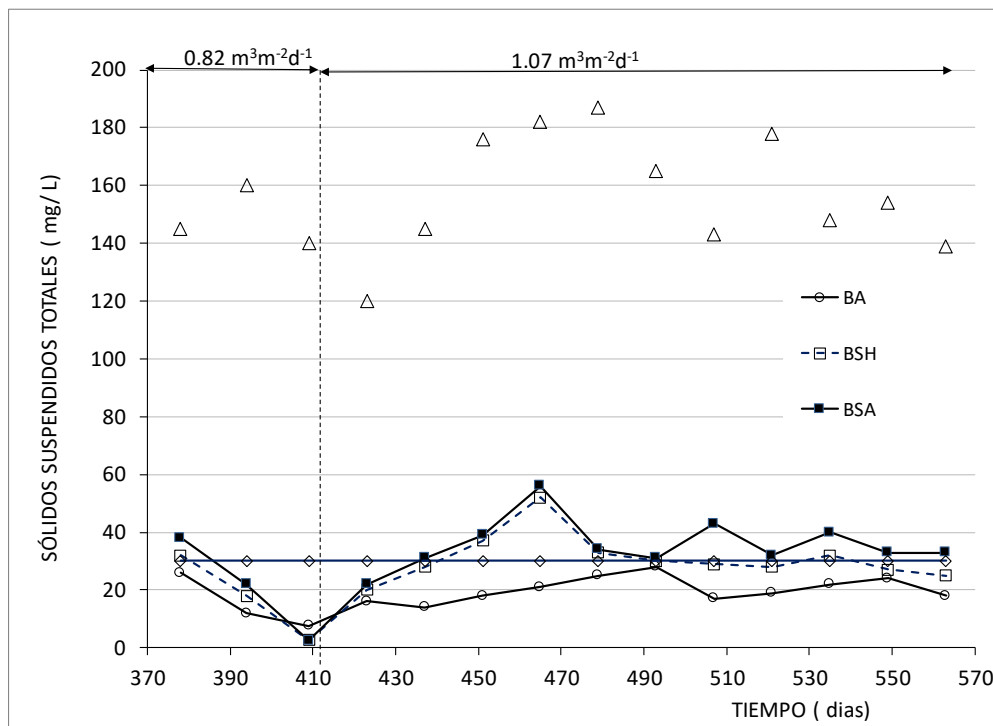
**Figura 17.** Comparación de la eficiencia de remoción de CF entre el BSH y el BSA

### 7.5 Remoción de sólidos suspendidos totales

Respecto a la remoción de los SST en los tres diferentes biofiltros (**Figura 18**), la concentración de éstos se mantuvo bajo los límites permisibles en 12, 14 y 15 mg/L para el BA, BSH Y BSA, que representa una eficiencia de 92, 90 y 89% para los

sistemas, respectivamente. Al cambiar a la segunda CHS= $1.07 \text{ m}^3\text{m}^{-2}\text{d}^{-1}$ , se obtiene una concentración final en los efluentes de 21, 28 y 35 mg/l para los biofiltros BA, BSH y BSA que corresponde a una eficiencia de remoción de 87, 82 y 78% respectivamente.

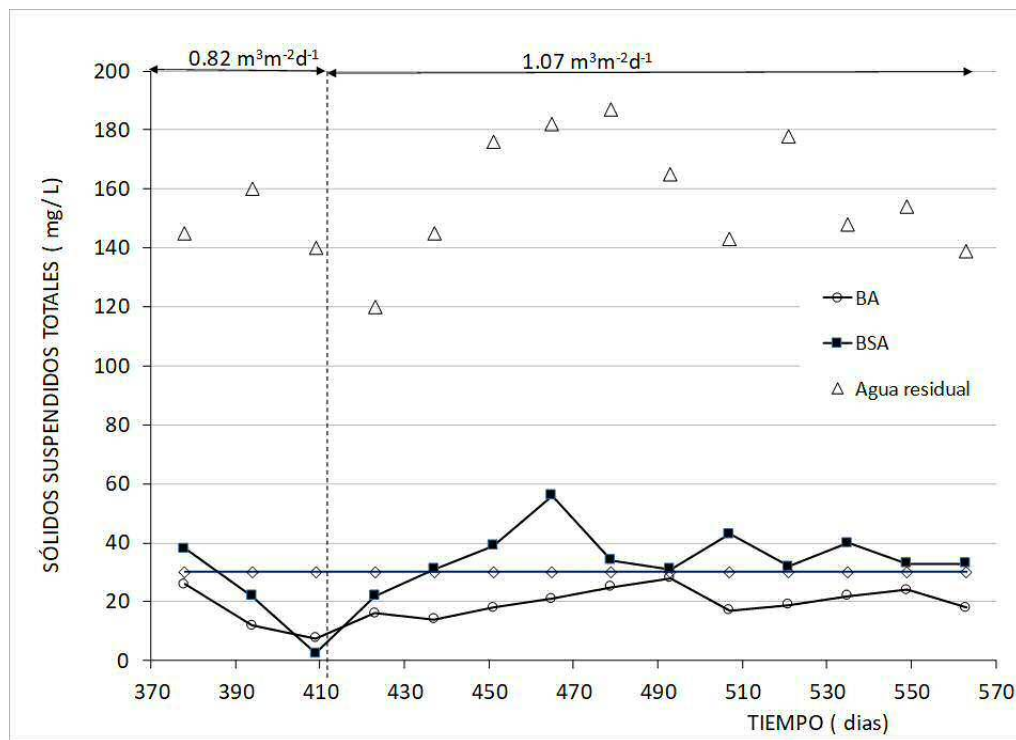
La NOM-003-SEMARNAT-1997 establece los límites permisibles para descarga de aguas tratadas y en el apartado de SST marca una concentración límite de  $30 \text{ mg L}^{-1}$ , los resultados obtenidos durante el desarrollo de la primera CHS cumplen con esta norma, mientras que en la segunda CHS tanto el BA como el BSH cumplen con las concentraciones permisibles. En este parámetro se obtuvo que el BA es el más eficaz para la remoción de dicho contaminante.



**Figura 18.** Comparación de la eficiencia de remoción de SST entre el BA, BSH y el BSA.

### 7.5.1 Comparación de la remoción de SST entre los componentes del sistema.

La **Figura 19** muestra las comparaciones de las concentraciones de SST entre los efluentes de BA y BSA. A lo largo de la primera CHS=  $0.82 \text{ m}^3\text{m}^{-2}\text{d}^{-1}$  se observa una disminución considerable de la concentración en ambos sistemas, obteniéndose una concentración promedio final de  $12$  y  $15 \text{ mg L}^{-1}$  que corresponden a eficiencias de remoción de  $92$  y  $89 \%$  para BA y BSA respectivamente. Posteriormente al cambio a la segunda CHS=  $1.07 \text{ mg L}^{-1}$  se observa un ligero incremento en ambos sistemas rebasando el límite permisible el BSA, mientras que BA se mantuvo por debajo de norma. Al finalizar esta CHS se obtuvieron concentraciones promedio finales de  $21$  y  $35 \text{ mg L}^{-1}$  que corresponden a porcentajes de remoción de  $87$  y  $78 \%$  para BA y BSA respectivamente. De acuerdo a estos resultados se obtiene que el biofiltro con mejor remoción es el BA.

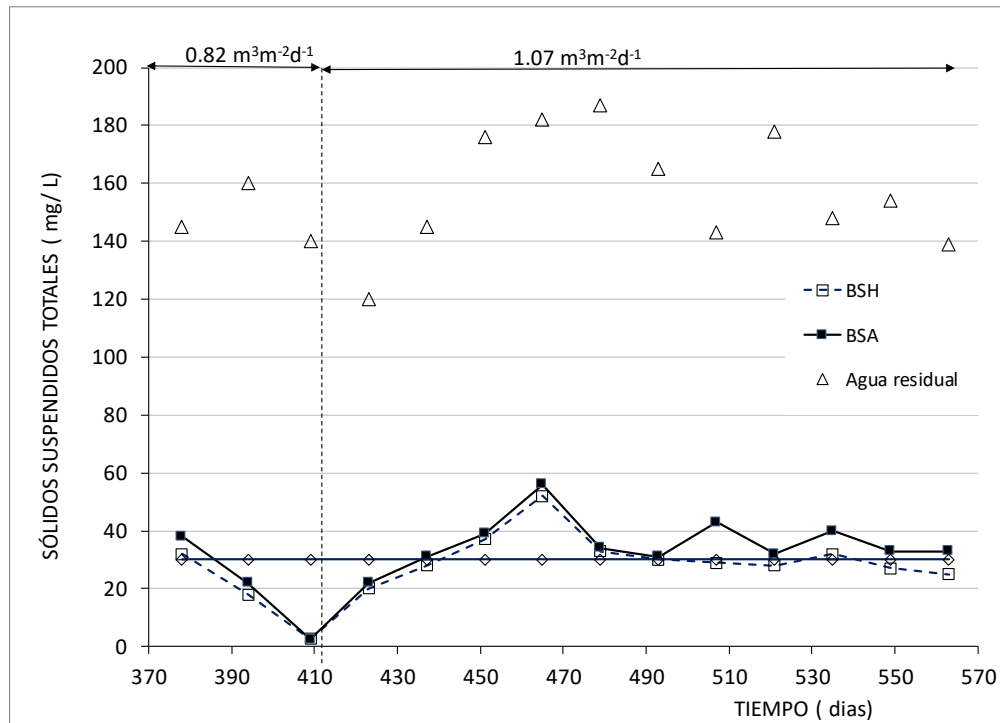


**Figura 19.** Comparación de la eficiencia de remoción de SST entre el BA y el BSA



La **Figura 20** señala las concentraciones y su comparación entre BSH y BSA. Al finalizar la carga de  $0.82 \text{ m}^3\text{m}^{-2}\text{d}^{-1}$  se obtienen concentraciones promedio finales de 14 y 15  $\text{mg L}^{-1}$  correspondientes a 89 y 90 % de remoción para BSH y BSA respectivamente cumpliendo ambos con normatividad marcada. Al término de la segunda CHS=  $1.07 \text{ m}^3\text{m}^{-2}\text{d}^{-1}$  se observa un incremento en la concentración para ambos biofiltros reanudándose la remoción en el día 460 aproximadamente y obteniendo concentraciones finales promedio de 28 y 35  $\text{mg L}^{-1}$  que corresponden a remociones de 82 y 78 % para BSH y BSA respectivamente lo que arroja un resultado que indica que el mejor biofiltro entre ambos para este parámetro es el BSH.

Durante ambas CHS, la eficiencia de remoción más alta fue alcanzada por el BSH (89 y 88% respectivamente). Esto indica que la combinación de BF's en el tren de tratamiento eficientiza la remoción de SST, ya que el segundo BF (sin aire) disminuye ligeramente la concentración respecto al efluente del primer BF (con aire). Sin embargo, el efluente del primer BF cumple con la normatividad (30  $\text{mg L}^{-1}$ ), en teoría la utilización del segundo biofiltro no sería necesaria, pero para el objetivo de este trabajo, se mantiene que el sistema híbrido cumple para una mayor eficiencia



**Figura 20.** Comparación de la eficiencia de remoción de SST entre el BSH y el BSA.

### 7.6 Comparación de la remoción de contaminantes entre distintos biofiltros.

Los resultados de las eficiencias de remoción para los parámetros de DBO<sub>5</sub>, DQO, SST y CF se resumen en la **Tabla 7**.

**Tabla 7.** Resumen de concentración promedio final y eficiencia de remoción de los parámetros normativos.

Parámetro	0.82 m <sup>3</sup> m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup>			1.07 m <sup>3</sup> m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup>			NOM	
	BA	BSH	BSA	BA	BSH	BSA	001	003
DBO <sub>5</sub> (mg/l)	23	24	25	29	28	28	75	30
ξ (%)	<b>92</b>	91	91	88	<b>89</b>	89		
DQO (mg/L)	140	152	441	199	146	238		
ξ (%)	<b>84</b>	83	50	72	<b>80</b>	67		

SST (mg/L)	12	14	15	21	28	35	30	30
$\xi$ (%)	<b>92</b>	90	89	<b>87</b>	82	78		
CF (NMP/100 mL)	2367	413	2767	2350	545	3150	1000	
(Unidades Logarítmicas)	3	<b>4</b>	3	3	<b>4</b>	3		

Con estos datos se demuestra que el BA para la primera CHS es el que mejores resultados arroja a excepción de los CF. En cambio, para la segunda CHS el BSH prácticamente cumple con las dos NOMs. Sin embargo, para recomendar cuál de los tres biofiltros es el más adecuado para aplicar en un proceso en un caso práctico, el BSA es el más apto porque también cumple con los parámetros de descarga y porque no requiere insumos extraordinarios como es el caso de la aireación mecánica.

## 7.7 Remoción de CBZ, TMR y GFZ en el sistema de biofiltros

### 7.7.1 Caracterización cualitativa por espectro ultravioleta-visible (UV-Vis)

La identificación de los CE en efluentes de los biofiltros) y agua residual cruda, se analizaron en lotes de cuatro muestras cada uno identificados como BA (M1), BSH (M2), BSA (M3). ARC (M4),

Las características vibracionales en el UV-Vis de los estándares de los fármacos, permitió identificar espectros característicos para cada uno de ellos y así establecer la longitud de onda más apta para su identificación.

En la **Tabla 8** se indican las longitudes de onda obtenidas para cada uno de los fármacos cuya información es necesaria para la siguiente etapa de identificación.

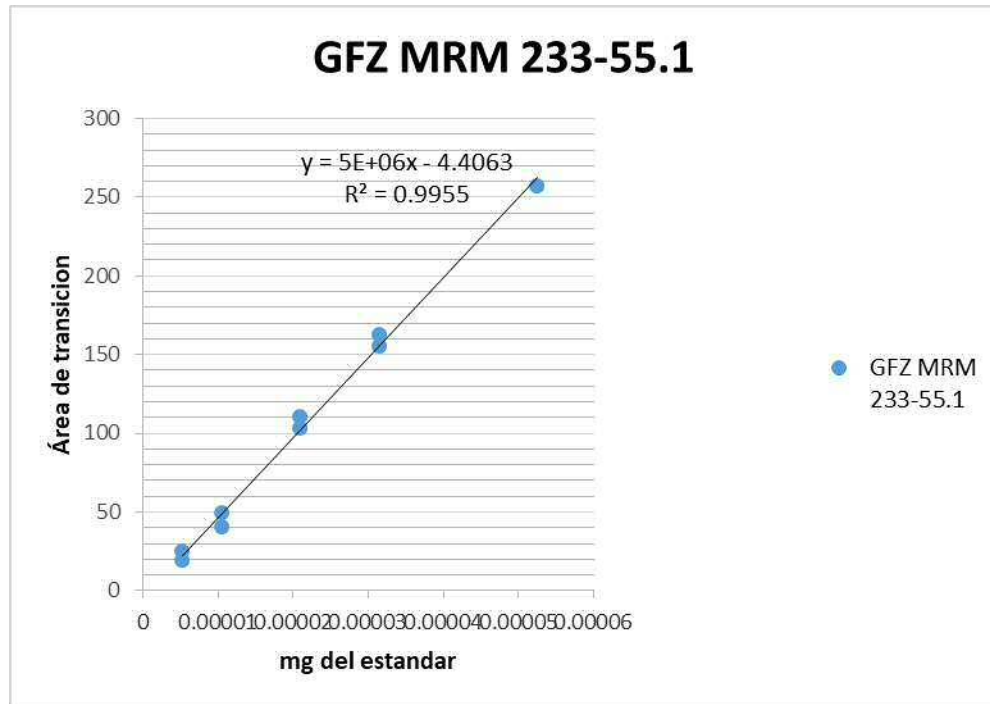
**Tabla 8.** Longitudes de onda para identificación de CBZ, TMR y GFZ.

Fármaco (estándar)	Longitud de onda (nm)
CBZ	214
TMR	236
GFZ	272

Estas longitudes de onda fueron utilizadas posteriormente para ingresarse en el método cromatográfico tanto de HPLC como de LC-MS.

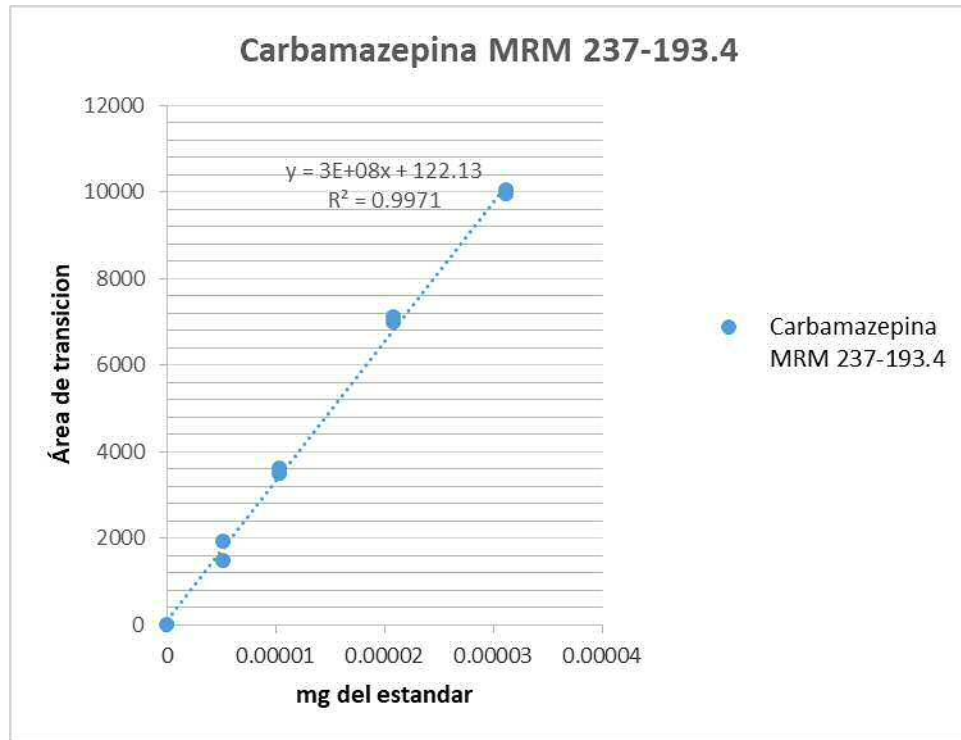
### 7.7.2 Determinación de las curvas de los estándares

La **Figura 21** muestra la curva tipo del estándar GFZ medido en HPLC con su coeficiente de determinación la cual sirvió como base para la cuantificación del fármaco.



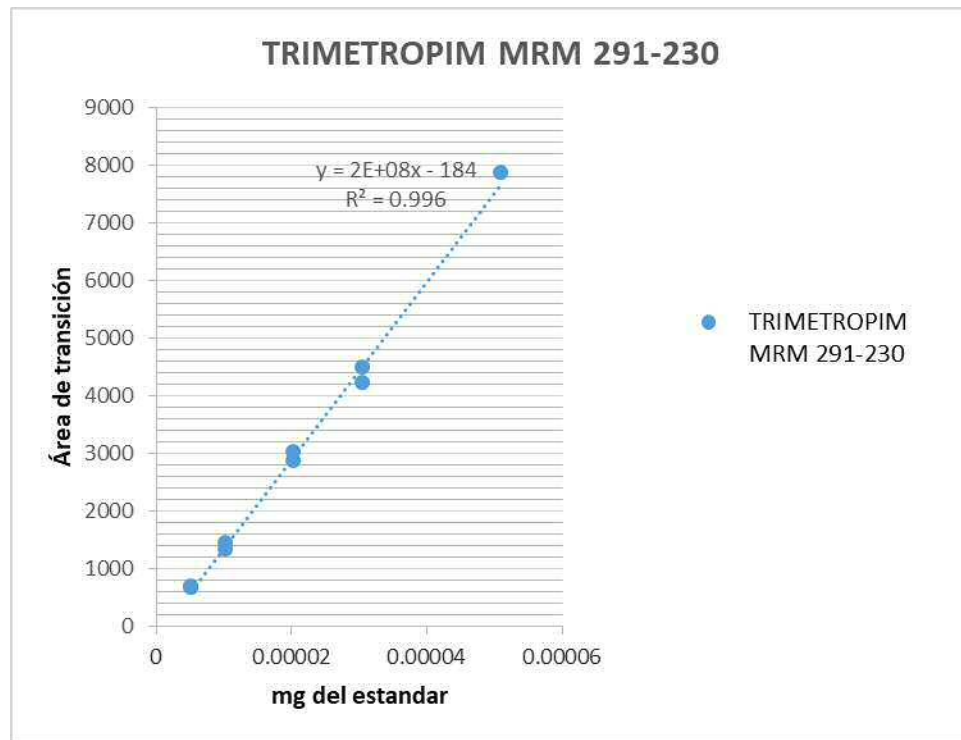
**Figura 21.** Curva estándar del GFZ

La **Figura 22** muestra la curva tipo obtenida del estándar de la CBZ con su coeficiente de determinación la cual sirvió como base para la cuantificación del fármaco.



**Figura 22.** Curva estándar de CBZ

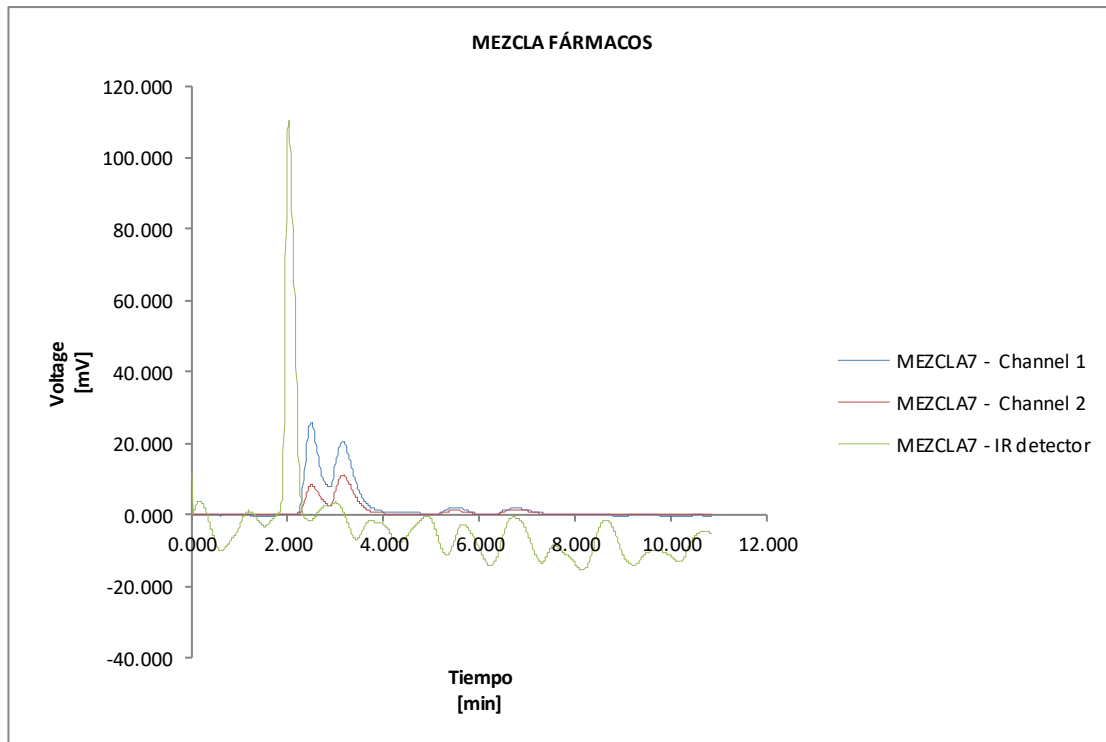
La **Figura 23** muestra la curva tipo obtenida del estándar del TMR con su coeficiente de determinación la cual sirvió como base para la cuantificación del fármaco.



**Figura 23.** Curva estándar del TMR

### 7.7.3 Detección y cuantificación de TMR y CBZ por HPLC y LC-MS

De la muestra estándar de trabajo, preparada con los tres estándares de los fármacos, se obtuvo un primer cromatograma para conocer los tiempos de retención de cada uno de ellos el cual se muestra en la **Figura 24**.



**Figura 24.** Cromatograma indicativo de los TR para cada fármaco

Este cromatograma muestra los tiempos de retención de cada uno de los fármacos: TMR (2.57 min), CBZ (3.42 min) y GBZ (7.32 min).

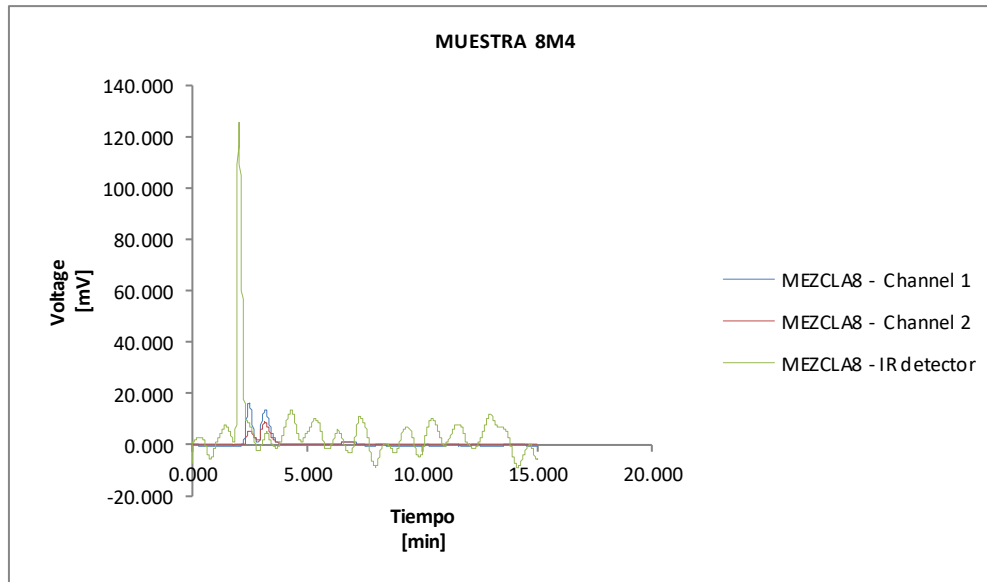
El cromatograma se obtuvo bajo las siguientes condiciones:

- Fase móvil: A: agua- ácido fórmico 0.1%, B: agua-acetonitrilo 30-70 %.
- Flujo: 1mL/min
- Temperatura: 35 °C
- Longitud de onda de monitoreo: 235nm.
- Tiempo de corrida: 20 min.

Con estas condiciones, se realizaron las inyecciones de todas las muestras de los lotes con el objetivo de identificar los CE presentes.



En el cromatograma de la **Figura 25**, obtenido para una muestra de ARC. En las muestras inyectadas se identificaron los picos característicos en tiempos de retención.



**Figura 25** .Cromatograma agua residual cruda y de los fármacos

Al hacer una revisión exhaustiva de todos los cromatogramas se encontró que en ninguno de ellos estaba presente el pico característico perteneciente al GFZ.

En lo que respecta a los tiempos de retención de la CBZ y TMR, se encontró que, si bien los resultados no coincidían exactamente con los tiempos de los estándares, los picos característicos resultaban ser muy parecidos. En función de lo anterior se procedió a pasar a la etapa de cuantificación solo de la CBZ y TMR.

Estudios de Wiegel (2004) y Gros (2006) indican que concentraciones del GFZ son casi nulas en los efluentes de distintas PTARs, lo que lleva a inferir que el fármaco tiene una degradación casi inmediata ante el proceso de tratamiento y que, en su lugar, pueden estar apareciendo los metabolitos y no el fármaco en sí.

Los resultados obtenidos después de la inyección de la totalidad de 96 muestras (entre influentes y efluentes) resultaron identificables para el TMR, más no para la

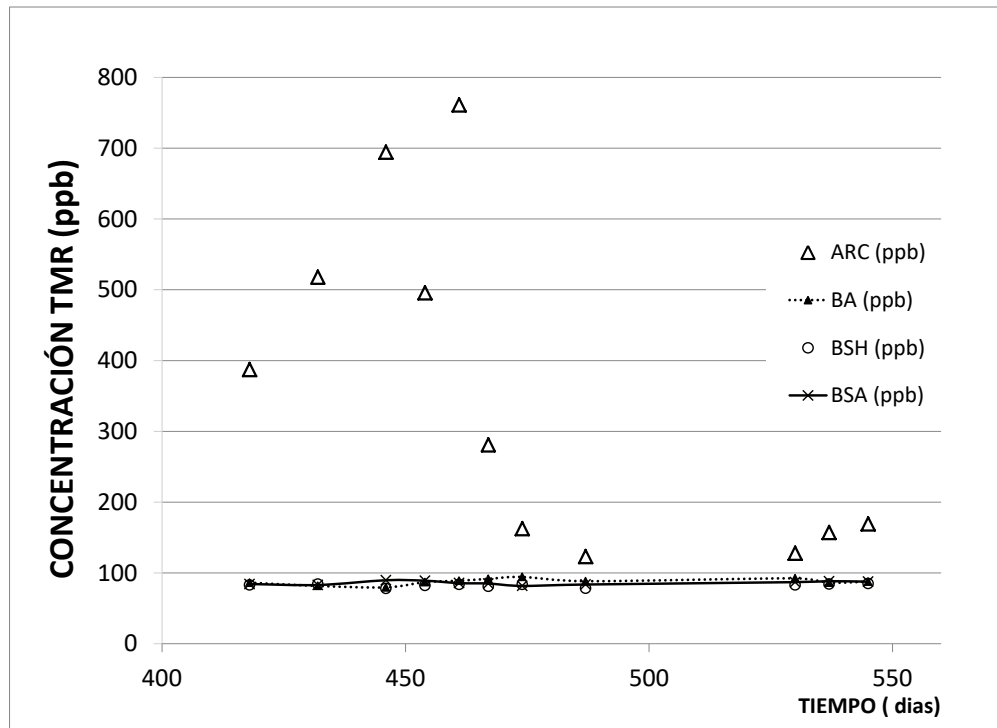
CBZ, es decir, en los efluentes no fueron detectados compuestos con el peso molecular perteneciente al fármaco en cuestión, por lo que se determinó que, pese a la alta sensibilidad del equipo, la CBZ no pudo ser identificada ni cuantificada.

Miao y Metcalf (2003) y Miao *et al.*, (2005) investigaron la presencia de metabolitos de la CBZ en efluentes de PTARs y aguas superficiales y observaron que la concentración de 10,11- dihidroxicarbamazepina, un metabolito de la CBZ, se encontraba tres veces más que el fármaco en aguas residuales. Por lo que la no posible identificación de la CBZ obedece a que durante el proceso de tratamiento de agua, el fármaco sufre de una transformación a sus residuos metabólicos, es decir, a la salida de los biofiltros es posible encontrar solo los metabolitos del medicamento y no la CBZ como tal, por ello no resulta viable la comparación de las masas de los compuestos presentes en los efluentes con la masa del estándar.

Estudios realizados en distintas partes del mundo han reportado bajos niveles de remoción de la CBZ en plantas de tratamiento de entre el 0 y el 50% de eliminación del fármaco. Espinoza (2019) reporta remociones de menos del 10% de CBZ en contactores biológicos rotativos. Gómez (2007) reporta remoción del 49% mediante un sistema anaeróbico de flujo ascendente; Bartelt-Hunt (2009) reporta 64 % de remoción mediante lodos activados; Spongberg (2008) muestra porcentajes de remoción de 80% en lodos activados.

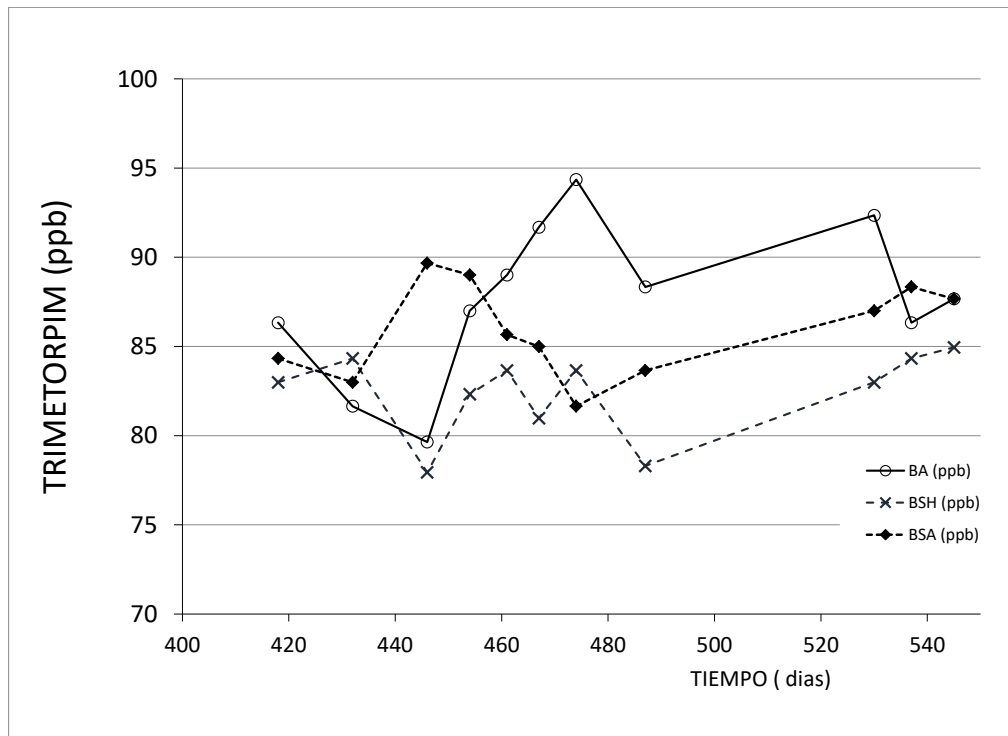
Estudios realizados en Argentina se han reportado concentraciones en los rangos de 0,001 ppb – 14 ppb para la CBZ mediante procesos de contactor biológico rotativo (Pérez *et al.*, 2018).

En el caso del TMR, su cuantificación si fue posible bajo las condiciones establecidas. En la totalidad de las muestras inyectadas se encontró concentración del fármaco. En la **Figura 26**, se muestra las concentraciones del TMR obtenidas en los efluentes contrastados con las del ARC.



**Figura 26.** Concentración de Trimetoprim efluentes y agua residual cruda

Para mayor claridad de los resultados del TMR en la **Figura 26-A** se elimina la concentración de TMT del agua residual y los resultados se expresa en rangos. Así para BA el rango es de 80-95 ppb, BSH ( 78 -85) ppb y BSA (84 y 90) ppb de TMR.



**Figura 26-A.** Concentración de TMR en afluentes de biofiltros

Es visible la clara diferencia entre la concentración del fármaco a la entrada del sistema (ARC) en contraste con las salidas de los biofiltros (BA, BSH, BSA), lo que se traduce en la eficiencia del sistema para la remoción de este fármaco. Los rangos de eficiencia de remoción para cada uno de los biofiltros son: BA (35-88%), BSH (36-89%) y para BSA, 33-88%, respectivamente.

En la **Tabla 9**, se muestra la comparación con otras investigaciones dejando ver que los biofiltros con astilla de mezquite presentan una eficiencia de remoción alta en la eliminación de este tipo de contaminantes.

**Tabla 9.** Comparación de porcentajes de remoción de Trimetoprim con otros procesos

Sistema de tratamiento	Remoción fármaco (%)	Referencia
Adsorción-intercambio iónico	20-90	Tianyue Wang <i>et al</i> , 2016
Adsorción de fármacos sobre Bentonita	74	Caliskan <i>et al</i> , 2014
Resina de intercambio iónico magnético	16	Wang <i>et al</i> , 2016
Biofiltros orgánicos (astilla de mezquite)	69, 70 y 69	Este trabajo

En cuanto a la comparación entre sistemas para identificar cuál de los tres biofiltros (BA, BSH, BSA) es el más eficiente para la remoción, el sistema híbrido resultó ser el que arrojó mejores resultados para la eliminación del Trimetoprim.

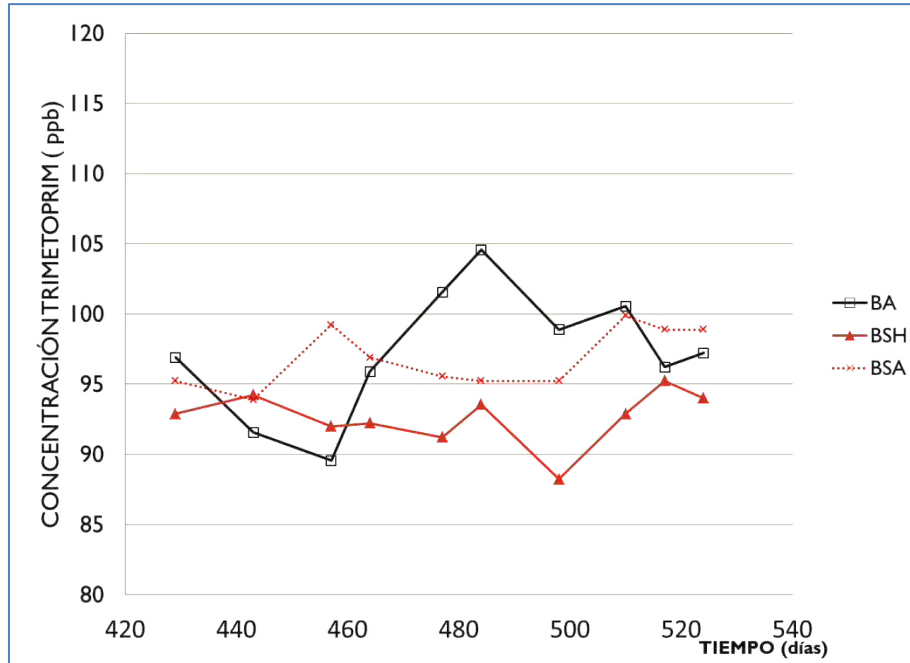
La **Tabla 10** muestra las concentraciones promedio del fármaco en cada uno de los biofiltros, su desviación estándar, así como el porcentaje de remoción de cada uno de ellos.

**Tabla 10.** Concentraciones y remoción promedio trimetoprim en los biofiltros.

Matriz	Concentración promedio (ppb)±D.E.	Eficiencia de remoción (%)
Influyente	316±200	-----
BA	97±4	69±24
BSH	93±2	70±22
BSA	97±2	69±24

El sistema híbrido es el que presenta una mayor eficiencia para remover TMR y presenta la menor concentración de (93ppb) en comparación con los sistemas BA y BSA (97ppb). Lo anterior supone que la combinación del biofiltro con aire sumado a la actividad del segundo (sin aire) permite que los microorganismos y los procesos de adsorción y absorción del material filtrante orgánico actúen más eficientemente en la eliminación del compuesto orgánico.

En la **Figura 27** presenta de una manera clara las diferencias entre las remociones asociadas a cada uno de los biofiltros.



**Figura 27.** Concentración final de TMR en los biofiltros

## VIII. CONCLUSIONES

1. Los biofiltros con material de empaque de astillas de mezquite (*Prosopis*) tienen alta eficiencia de remoción de contaminantes de 92, 91 y 91 %, para DBO<sub>5</sub>; 84, 83 y 50 % de DQO; 92, 90 y 89 % de SST en BA, BSH y BSA respectivamente a una CHS de 0.82 m<sup>3</sup>m<sup>-2</sup>d<sup>-1</sup>, mientras que para una CHS de 1.07 m<sup>3</sup>m<sup>-2</sup>d<sup>-1</sup> se obtuvieron remociones de 88, 89 y 89 % para DBO<sub>5</sub>, 72,80 y 67% para DQO y 87,82 y 78 % de SST en BA, BSH y BSA respectivamente. En el caso de CF en ambas cargas alcanzan menos de 1000 NMP/100 mL que equivale a 4 unidades logarítmicas. Por lo anterior los efluentes cumplen con los criterios de descarga para aguas residuales de la NOM-003-SEMARNAT-1997 y NOM-001-SEMARNAT-1997, para riego agrícola y de áreas verdes cuando se trabaja con las dos CHS del proyecto.
2. Los biofiltros son eficientes para la remoción de contaminantes emergentes, en este caso el Trimetoprim, alcanzó 69% en el biofiltro aireado, 70% en el sistema híbrido y 69% en el biofiltro sin aire.
3. En la remoción de fármacos y parámetros normativos del agua residual municipal (DBO<sub>5</sub>, DQO, SST y CF) en los efluentes de los biofiltros, las eficiencias más altas se alcanzaron en el sistema híbrido. Lo que indica que la combinación del biofiltro con aire conectado a uno sin aire produce mejores resultados en la remoción de los fármacos.
4. Existe una alta posibilidad que, durante el proceso de biofiltración, los fármacos hayan sido degradados a sus metabolitos, por lo que para su detección se requiere utilizar estándares del metabolito y no del fármaco en sí.
5. El uso de astillas de mezquite empleado como material filtrante aplicado en el proceso de biofiltración resulta una estrategia viable para procesos de tratamiento de aguas residuales y trae consigo ventajas como bajos costos,



altas eficiencias de remoción de contaminantes comunes de las aguas residuales municipales destacando que es muy eficiente en la remoción de contaminantes emergentes, el cual es un campo que en la actualidad aún no se encuentra regulado.

## **IX. RECOMENDACIONES Y SUGERENCIAS**

1. El empleo de los biofiltros puede ser implementados de un sistema de tratamiento de aguas residuales para zonas de escasos recursos como parte de un proyecto de mejora ambiental.
2. En trabajos futuros realizar modificaciones a la técnica de identificación y cuantificación de contaminantes emergentes para evaluar si mediante el cambio de alguna variable se logra encontrar los fármacos no observados.
3. Analizar la ruta de degradación de los fármacos para identificar a que altura de la columna de biofiltración se encuentran los metabolitos principales y realizar la identificación empleando estándares de los metabolitos, ya que es posible que durante el proceso de biofiltración haya habido degradación.

## X. BIBLIOGRAFIA

Antignac, C., Salomon, R., Gubler, M.C. 2005. Nephronophthisis. In Davidson, A.M., Cameron, J.S., Grünfeld, J-P., Ponticelli, C., Ritz, E., Winearb, C.G. and Van Ypersele, C., (eds), *Oxford Text Book of Clinical Nephrology*, 3rd edn. Oxford University Press, Oxford, UK, Vol. 3: 2325 –2334.

Arboleda Valencia, Jorge. *Teoría y práctica de la purificación del agua*. Editorial McGraw Hill. 2000.

ASCE 1991. Association for the study of the Cuban Economy), First Annual Meeting

Bahlmann, A., Brack, W., Schneider, R.J., Krauss, M., 2014. Carbamazepine and its metabolites in wastewater: analytical pitfalls and occurrence in Germany and Portugal. *Water Res.* 57: 104-114.

Bartelt-Hunt S.L., Snow D.D., Damon T., Shockley J., Hoagland K., 2009. The occurrence of illicit and therapeutic pharmaceuticals in wastewater effluent and surface waters in Nebraska. *Environmental Pollution*, 157, 786-791.

Batista, R. O., Soares, A. A., Santos, D. B. D., Bezerra, J. M. and Oliveira, A. D. F. M. 2013. Removal of suspended and total solids in biofilters operating with primary domestic sewage for reuse in agriculture. *Revista Ceres*, 60(1): 7-15.

Batt S, Charalambus B, Mc Hugh T, Martin S, Gillespie S. 2006. Novel PCR-restriction fragment length polymorphism method for determining serotypes or serogroups of *Streptococcus pneumoniae* isolates. *J Clin Microbiol* 43: 2656-61

Borgman, O., Chefetz, B. 2013. Combined effects of biosolids application and irrigation with reclaimed wastewater on transport of pharmaceutical compounds in arable soils. *Water Res.* 47, 3431-3443.

Buelna , G. et BÉLANGER, G. 1990. Biofiltration á base de tourbe pour le traitement des eaux usées des petites municipalités. *Sciences et techniques de l'eau*. Vol. 23, pp. 259-264.

Buelna, G. 1994. La biofiltración en lecho orgánico: una novedosa alternativa para el tratamiento de efluentes industriales y de pequeños municipios. II Congreso y Exposición Internacional de la Industria del Medio Ambiente. México, D.F.

Buelna, G., R. Dubé and M. Tremblay. 2001. Utilisation du BIOSORMD pour le traitement des effluents d'origine sanitaire: présentation de deux cas types. 3<sup>o</sup> Colloque Annuel sur 1' *Environnement de 1' Ordre des Ingénieurs de Québec. Canada*.

Bueno M.J.M., Agüera A., Gómez M.J., Hernando M.D., García J.F., Fernández-Alba A.R. 2007. Application of Liquid Chromatography/Quadrupole-Linear Ion Trap Mass Spectrometry and Time-of-Flight Mass Spectrometry to the determination of pharmaceuticals and related contaminants in wastewater. *Analytical Chemistry*, 79. 9372-9384.

Bueno, M.J.M., Gómez, M.J., Herrera, S., Hernando, M.D., Agüera, A., Fernández Alba, A.R. 2012. Occurrence and persistence of organic emerging contaminants and priority pollutants in five sewage treatment plants of Spain: two years pilot survey monitoring. *Environ. Pollut.* 164, 267-273

Benfenati, E., Pelagatti, S., Grasso, P., Gini, G. 1999. COMET: the approach of a project in evaluating toxicity. In: Gini, G.C., Katritzky, A.R. (Eds.), *Predictive Toxicology*

Chemicals: Experiences and Impact of AI Tools. AAAI.,1999. Spring Symposium Series. AAAI Press, Menlo Park, CA, pp. 40–43.

Carmichael, WW. 1978. The toxins of Cyanobacteria. *Scientific American January*:69-73

Chambers,R., 1978. Simultaneous determination by gas-liquid chromatography of carbamazepine and carbamazepine-10, 11-epoxide in plasma, *Journal of Chromatography A.*, 154, 272.

Clara, M., Strenn, B., Kreuzinger, N. 2004. Carbamazepine as a possible anthropogenic marker in the aquatic environment: investigations on the behaviour of Carbamazepine in wastewater treatment and during groundwater infiltration. *Water Res.* 38, 947-954

Dantas G, Sommer MO, Oluwasegun RD. 2008 Bacteria subsisting on antibiotics. *Science* 320 (5872):100–103

Daughton, C.G. and Ternes, T.A. 1999. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change? *Environ. Health Perspect.*, 107(6), 907–938.

Deegan, A. M., Shaik, B., Nolan, K., Urell, K., Oelgemöller, M., Tobin, J. and Morrissey, A. 2011. Treatment options for wastewater effluents from pharmaceutical companies. *International Journal of Environmental Science & Technology*, 8(3), 649–666.

Drillia P., Stamatelatou K. & Lyberatos G. 2005. Fate and mobility of pharmaceuticals in solid matrices. *Chemosphere.* 60: 1034-1044.

Dodds, W. K., Jones, J. R., & Welch, E. B., 1998. Suggested classification of stream trophic state: distributions of temperate stream types by chlorophyll, total nitrogen, and phosphorus. *Water Research*, 32(5), 1455-1462.

DOF (1996) Diario Oficial de la Federación. NOM-001-SEMARNAT-1996 Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. DOF 06/01/1987, México D.

DOF (1998). Diario Oficial de la Federación. NOM-003-SEMARNAT-1997 Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes para aguas residuales tratadas que son reusadas en servicios para el público. DOF 21/09/1998, México D.

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

Federation, W. E., American Public Health Association., 2005. Standard methods for the examination of water and wastewater. *American Public Health Association (APHA): Washington, DC, USA.*

Fenet, H., Mathieu, O., Mahjoub, O., Li, Z., Hillaire-Buys, D., Casellas, C., Gomez, E. 2012. Carbamazepine, carbamazepine epoxide and dihydroxycarbamazepine sorption to soil and occurrence in a wastewater reuse site in Tunisia. *Chemosphere* 88, 49-54.

Ferrer, I., Thurman, E.M. 2010. Identification of a new antidepressant and its glucuronide metabolite in water samples using liquid chromatography/quadrupole time-of-flight mass spectrometry. *Anal. Chem.* 82, 8161-8168.

Ferrer, I., Thurman, E.M., 2012. Analysis of 100 pharmaceuticals and their degradates in water samples by liquid chromatography/quadrupole time-of-flight mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1259, 148-157

Garzón-Zúñiga, M.A. 2004. La biofiltración sobre cama de turba, un tratamiento eficiente para diferentes tipos de agua residual industrial. XXIX Congreso interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental. San Juan, Puerto Rico. Agosto.

Garzón-Zúñiga, M. A., & Buelna, G. 2011. Treatment of wastewater from a school in a decentralized filtration system by percolation over organic packing media. *Water Science and Technology*, 64(5), 1169-1177.

Grady, C., Daigger, G., 1998. Biological Wastewater Treatment. *Environmental Science & Pollution*, 2ª ed. 678-681.

Gurke R, Rößler M, Marx C, Diamond S, Schubert S, Fauler J., 2015. Occurrence and removal of frequently prescribed pharmaceuticals and corresponding metabolites in wastewater of a sewage treatment plant. *Sci Total Environ*. 532: 762-770.

Halling-Sorensen, B., Nors Nielsen, S., Lanzky, P.F., 1998. Occurrence, Fate and Effects of Pharmaceutical Substances in the Environment—A Review. *Chemosphere*, 36, 357-393.

Heberer, T. Tracking persistent pharmaceutical residues from municipal sewage to drinking water. En: *Journal of Hydrology*. 2002. Vol. 266, No. 3-4. p. 175-189.

Hoeger B, Köllner B, Dietrich D, Hitzfeld B., 2005. Water-borne diclofenac affects kidney and gill integrity and selected immune parameters in brown trout (*Salmo trutta f. fario*). *Aquat. Toxicol.* 75(1): 53-64.

Hoffman, R., P. D. Capel and S. J. Larson., 2000. *Environ. Toxicol. Chem.* 19, 2249–2258.

Lee, K., L. Barber, E. Furlong, J. Cahill, D. Kolpin, M. Meyer and S. Zaugg, M., 2004. Geological Survey, Water Resources Div., Presence and Distribution of Organic Wastewater Compounds in Wastewater, Surface, Ground, and Drinking Waters, Minnesota, 2000–02, *United States Geological Survey*, MN.

Kümmerer, K., 2009. The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use – present knowledge and future challenges. *Journal of Environmental Management*, 90(8), 2354– 2366.

Krishnan, A. V., Stathis, P., Permuth, S. F., Tokes, L., & Feldman, D., 1993. Bisphenol-A: an estrogenic substance is released from polycarbonate flasks during autoclaving. *Endocrinology*, 2279-2286.

Lacey C., McMahon G., Bones J., Barron L., Morrissey A., Tobin J.M., 2008. An LC–MS method for the determination of pharmaceutical compounds in wastewater treatment plant influent and effluent samples. *Talanta*, 75 1089-1097.

Leclercq, M., Mathieu, O., Gomez, E., Casellas, C., Fenet, H., Hillaire-Buys, D., 2009. Presence and fate of carbamazepine, oxcarbazepine, and seven of their metabolites at wastewater treatment plants. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 56, 408-415.

Marco Panizza and Giacomo Cerisola., 2009. Direct And Mediated Anodic Oxidation of Organic Pollutants. *Chemical Reviews.* 109 (12), 6541-6569

Martinez-Bueno M.J., Agüera A., Gómez M.J., Hernando M.D., García-Reyes J.F., Fernández-Alba A.R., 2007. Application of Liquid

Chromatography/Quadrupole-Linear Ion Trap Mass Spectrometry and Time-of-Flight Mass Spectrometry to the Determination of Pharmaceuticals and Related Contaminants in Wastewater. *Analytical Chemistry*, 79.9372–9384.

Metcalf & Eddy. 1991. Wastewater Engineering: Treatment, disposal and Reuse. Third Edition. McGraw Hill. USA.

Miao, X.-S., Yang, J.-J., Metcalfe, C.D., 2005. Carbamazepine and its metabolites in wastewater and in biosolids in a municipal wastewater treatment plant. *Environ. Sci. Technol.* 39, 7469-7475.

Nagulapally, S. R., A. Ahmad, A. Henry, G. L. Marchin, L. Zurek, and A. Bhandari, 2009: Occurrence of ciprofloxacin-, trimethoprim-sulfamethoxazole-, and vancomycin-resistant bacteria in a municipal wastewater treatment plant. *Water Environ. Res. Res. Publ. Water Environ. Fed.* 81, 82–90.

Niessen, W.M., 1999. Liquid Chromatography-Mass Spectrometry. (2a ed). Marcel Dekker Inc. New York .

Noyola, A., Vega, E., Ramos, J., & Calderón, C. 2000. Alternativas de tratamientos de aguas residuales. 3a edición - México: *IMTA*. p 416.

Olsen E.D., 1990. Métodos ópticos de análisis, Reverté, Barcelona, España, 333 p.

Panizza, M. and Cerisola, G.,2009. 'Direct And Mediated Anodic Oxidation of Organic Pollutants', *Chemical Reviews*, 109(12), pp. 6541–6569.

Paltiel,O., Fedorova, G., Tadmor, G., Kleinstern, G., Maor, Y., Chefetz, B., 2016. Human exposure to wastewater-derived pharmaceuticals in fresh produce: a randomized controlled trial focusing on carbamazepine. *Environ. Sci. Technol.* 50, 4476-4482



Petrovic, M., Eljarrat, E., De Alda, M. L., & Barceló, D., 2004. Endocrine disrupting compounds and other emerging contaminants in the environment: a survey on new monitoring strategies and occurrence data. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 378(3), 549-562.

Petrovic, M., & Barceló, D., 2006. Liquid chromatography–mass spectrometry in the analysis of emerging environmental contaminants. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 385(3), 422-424.

Quesada, I., Jáuregui, U., Wilhelm, A., & Delmas, H., 2009. Contaminación de las aguas con productos farmacéuticos . Estrategias para enfrentar la problemática. *Revista CENIC Ciencias Biológicas*, 40(3), 173–180.

Ramos Alvariño, Caridad Los residuos en la industria farmacéutica Revista CENIC. Ciencias Biológicas, vol. 37, núm. 1, 2006, pp. 25-31 Centro Nacional de Investigaciones Científicas Ciudad de La Habana, Cuba

Richardson, A.J. and Gibbons, M.J. (2009) Are jellyfish increasing in response to ocean acidification? *Limnol. Oceanogr.* 53, 2040–2045

Roberts, P. H. y Thomas, K. V. 2006. The occurrence of selected pharmaceuticals in wastewater effluent and surface waters of the lower Tyne catchment. *Science Of The Total Environment* 356 (1-3), 143-153.

Romero Rojas, J. ,2005. Lagunas de Estabilización de Aguas Residuales. Bogotá: Colombia, Editorial Escuela Colombiana de Ingeniería.

Schwarzenbach, R., P. M. Gschwend, D. M., 2003. Imboden, *Environmental Organic Chemistry* (Wiley, New York, ed. 2.

- Sedlak D.L., Pinkston K., Huang C.H., 2005. Occurrence survey of pharmaceutically active compounds. Denver, CO: *Awwa Research Foundation*.
- Sirtori, C., 2010. Evaluación analítica de procesos de transformación biológica, fotoquímica y fotocatalítica de fármacos en agua. España: Universidad de Almería.
- Stan, H.J. and Heberer, Th. ,1997. Pharmaceuticals in the aquatic environment, in Suter, M.J.F., ed., *Dossier Water Analysis. Analisis*, 25, M20–23.
- Stan, H.J. and Linkerhägner, M., 1992. Identification of 2-(4-chlorophenoxy)-2-methyl-propionic acid in ground water using capillary-gas chromatography with atomic emission detection and mass spectrometry. *Vom Wasser*, 79, 75–88
- Stein, K., Ramil, M., Fink, G., Sander, M., Ternes, T. a, 2008. Analysis and sorption of psychoactive drugs on sediment. *Environ. Sci. Technol.* 42, 6415-6423
- Ternes, T.A., 1998. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers *Water Res.*, pp. 3245-3260
- Ternes T.A., Bonerz M., Schmidt T., 2001. Determination of neutral pharmaceuticals in wastewater and rivers by liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 938.175-185.
- Urbano G. ,2011. Principios básicos de farmacología: Farmacocinética. 1ª edición. Editorial Lito-Formas, San Cristóbal, Venezuela.
- Weigel S., Berger U., Jensen E., Kallenborn R., Thoresen H., Hühnerfuss H., 2004. Determination of selected pharmaceuticals and caffeine in sewage and

seawater from Tromsø/Norway with emphasis on ibuprofen and its metabolites, *Chemosphere*, 56, 583-592.

Writer, J.H., Ferrer, I., Barber, L.B., Thurman, E.M., 2013. Widespread occurrence of neuro-active pharmaceuticals and metabolites in 24 Minnesota rivers and wastewaters. *Sci. Total Environ.* 461e462, 519-527.

Verlicchi, P., Al Aukidy, M., Zambello, E., 2012. Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment e a review. *Sci. Total Environ.* 429,123-155

Vigueras-Cortés, J. M., Villanueva-Fierro, I., Garzón-Zúñiga, M. A., de Jesús Nívar-Cháidez, J., Chaires-Hernández, I., & Hernández-Rodríguez, C. 2013. Performance of a biofilter system with agave fiber filter media for municipal wastewater treatment. *Water Science and Technology*, (3), 599-607.

Visscher, J., 1996. Informe Final, Programa de Transferencia de Tecnología en Sistemas de Abastecimiento de Agua en la República de Colombia, Cinara, Cali, Colombia.

Zhang, Y., Geissen, S.-U., Gal, C., 2008. Carbamazepine and diclofenac: removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies. *Chemosphere*, 73, 1151-1161

Zonja, B., Perez, S., Barcelo, D., 2015. The human metabolite lamotrigine-N2glucuronide is the principal source of lamotrigine-derived compounds in the WWTPs and surfacewater. *Environ. Sci. Technol.* 50,154-164.