



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

***IDENTIFICACIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE PPCP'S EN AGUAS RESIDUALES POR
MICROEXTRACCIÓN EN FASE SÓLIDA-CROMATOGRAFÍA DE GASES-ESPECTROMETRÍA DE
MASAS (MEFS-CG-EM)***

**TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS**

Presenta

Q. LUZ ALEJANDRA CASTILLO ALANÍS



TUTORA: Dra. Araceli Peña Álvarez

AÑO: 2009



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado asignado:

Presidente	Dra. Luz Elena Vera Ávila	Facultad de Química, UNAM
Vocal	Dr. Roberto Martínez	Instituto de Química, UNAM
Secretario	Dr. Germán Buitrón Méndez	Instituto de Ingeniería, UNAM
Primer Suplente	Dra. Martha Patricia García Camacho	Facultad de Química, UNAM
Segundo Suplente	Dra. Alma Luisa Revilla Vázquez	FES Cuautitlan, UNAM

El presente trabajo de tesis se realizó bajo la dirección de la Dra. Araceli Peña Álvarez, en el Laboratorio 101 de Cromatografía de Gases del Departamento de Química Analítica de la División de Estudios de Posgrado, Edificio "B" de la Facultad de Química en la Universidad Nacional Autónoma de México.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México por la educación de alto nivel que me brindó en mi formación profesional. A la Facultad de Química por formar a los mejores químicos del país. Al Posgrado en Ciencias Químicas.

Al Consejo de Ciencia y Tecnología por la beca otorgada para la realización de mis estudios de posgrado.

A la Dra. Araceli Peña Álvarez por la asesoría, apoyo, confianza orientación y amistad brindada en la realización de este trabajo de tesis; por creer en mí y en este proyecto de investigación y por su tiempo invertido.

A los miembros del jurado por sus valiosas sugerencias para lograr que éste trabajo fuera mejor.

A mi mamá Luz María por todo su apoyo incondicional, por que es un ejemplo maravilloso, a mis hermanos Andrés, Manuel Martín por creer en mí, por su cariño y apoyo, por que este es un logro de todos. A Guadalupe, Ángela y Ana por formar parte esta hermosa familia.

A toda mi familia, por que todos de algún o de otro modo son parte de mí por que me apoyaron en todo momento, cuando más los necesitaba; a mi abuelito Jesús, abuelita Inés a todas mis tías (os); Sílvia, Juana, Paty, Socorro, Eva, Yola, Francisco, Sergio a todas y todos, a mis primas (os); Gina, Alma, Ana, Abigail, Paul, Miguel y a todos ustedes que si siguiera con la lista, no terminaría.

A todos mis amigas, compañeros del laboratorio 101 y mis compañeros de la maestría por su ayuda y apoyo en momentos difíciles; Gabriela, Cinthya, Carmela, Areli, Laura, Erika, Mine, Denisse, Anie, Ángel, Jannú, Miguel (por compartir tus conocimientos y ser un gran apoyo), Jorge Luis, Ana, Luis, Hugo, Andrea, David, Susana, Alberto, Rocío y todos aquellos que de algún modo han estado presente en esta etapa de mi vida académica.

A todas ustedes que tanto han rezado para que, a pesar de tantas contrariedades y dificultades, este trabajo tuviera éxito; Mary, Joy, Estela, Virip, Paty, Conie, Grace, Rosalía, Mar, Jose, Sílvia y todas las demás.

A todos los profesores de quienes he aprendido tanto y que han compartido sus conocimientos con migo de manera incondicional, entre otros a la maestra Ernestina, Adolfo, Sílvia, Juventino y Carmen.

Y muy especialmente a Dios por el amor que me demuestra a cada instante, por la oportunidad de vivir que me da cada día, por la familia que me dio y por que es lo mas importante en mi vida.

*A mi mamá Luz María y
a la memoria de mi papá José Gilberto†.*

*“Lo que sabemos es una gota de agua; lo
que ignoramos es el océano”*

Isaac Newton

ÍNDICE

RESUMEN.....	1
1. INTRODUCCIÓN.....	2
2. ANTECEDENTES.....	4
2.1 El Agua.....	4
2.2 Contaminación del Agua.....	5
2.2.1 Tratamiento de Aguas Residuales.....	6
2.2.1.1 Pretratamiento.....	6
2.2.1.2 Tratamiento Primario.....	7
2.2.1.3 Tratamiento Secundario.....	7
2.2.1.4 Tratamiento Terciario.....	7
2.2.1.5 Proceso de Cloración.....	8
2.2.2 Análisis del Agua.....	9
2.3 Productos Farmacéuticos y de Cuidado Personal, PPCP's.....	10
2.3.1 Clasificación de los PPCP's.....	11
2.3.1.1 Farmacéuticos.....	11
2.3.1.2 Cosméticos.....	11
2.3.1.3 Nutracéuticos.....	11
2.3.2 PPCP's presentes en el Medio Ambiente.....	12
2.3.2.1 Fuentes.....	12
2.3.2.1.1 Excreción por personas y animales.....	12
2.3.2.1.2 Eliminación directa.....	12
2.3.2.1.3 Aguas residuales.....	13
2.3.2.1.4 productos de aseo personal.....	13
2.3.2.1.5 Otras fuentes.....	14
2.3.2.2 Efectos ambientales.....	14
2.3.2.3 PPCP's persistente.....	14
2.3.3 Zonas de muestreo.....	15
2.3.4 Análisis de PPCP's.....	16
2.3.5 Microextracción en Fase Sólida (MEFS).....	18
2.3.5.1 Tipos de fibras.....	21
2.3.5.2 Factores experimentales Importantes en MEFS.....	23

2.6.2.1 Selección del modo de extracción.....	23
2.6.2.2 Selección de la fibra.....	24
2.6.2.3 Tiempo de extracción y desorción.....	25
2.6.2.4 Volumen de muestra.....	25
2.6.2.4.1 Head-Space.....	25
2.6.2.5 pH.....	25
2.6.2.6 Fuerza iónica.....	26
2.6.2.7 Agitación.....	26
2.6.2.8 Temperatura.....	27
2.6 Estrategias de optimización.....	27
2.7 Formación de derivados en la fibra de MEFS.....	27
2.8 Cromatografía de Gases-Espectrometría de Masas, (CG-EM).....	28
3. OBJETIVOS.....	30
3.1 Objetivo general.....	30
3.2 Objetivo particular.....	30
4. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	31
4.1 Materiales.....	31
4.1.1 Limpieza del material.....	32
4.1.2 Reactivos.....	32
4.1.3 Estándares.....	32
4.1.4 Muestras.....	34
4.1.4.1 Muestreo.....	39
4.1.4.1.Toma de muestra.....	39
4.2 Análisis cromatográfico.....	40
4.2.1 Condiciones cromatográficas.....	40
4.2.2 Identificación de PPCP's	41
4.2.3 Cuantificación de los PPCP's.....	41
4.3 Microextracción en Fase Sólida (MEFS).....	41
4.3.1 Optimización de los parámetros para la MEFS	41
4.3.1.1 Selección de Fibra.....	42
4.3.1.2 Perfil de tiempo de extracción.....	42
4.3.1.3 Temperatura de extracción.....	42

4.3.1.4 Tiempo de silanización.....	42
4.3.1.5 Fuerza iónica.....	43
4.3.1.6 pH.....	43
4.4 Procedimiento seleccionado para la MEFS.....	43
4.4.1 Linealidad.....	44
4.4.2 Precisión.....	44
4.5 Análisis de PPCP's por MEFS-CG-EM en muestras de aguas residuales.....	45
5. RESULTADOS.....	46
5.1 Identificación de PPCP's CG-EM.....	46
5.2 Optimización de los parámetros para MEFS.....	50
5.2.1 Selección de Fibra.....	50
5.2.2 Perfil de tiempo de extracción.....	52
5.2.3 Temperatura de extracción.....	53
5.2.4 Tiempo de silanización.....	54
5.2.5 Efecto de la fuerza iónica.....	54
5.2.6 Efecto del pH.....	55
5.2.1.1 Fibra de Polietilenglicol (PEG).....	58
5.3. Metodología de extracción de PPCP's en agua.....	59
5.3.1 Linealidad.....	60
5.3.2 Precisión.....	60
5.4 Análisis de PPCP's por MEFS-CG-EM en muestras de agua residual.....	61
5.4.1 Análisis cualitativo.....	61
5.4.1 Análisis cuantitativo.....	63
6.CONCLUSIONES.....	68
7.ANEXO.....	69
7.1 Características Químicas de los PPCP's estudiados.....	69
7.2 Linealidad del método.....	71
8. BIBLIOGRAFÍA.....	77

ABREVIATURAS

CAR	Carboxen
CG	Cromatografía de Gases
CL	Cromatografía de Líquidos
C.V.	Coefficiente de variación
CW	Carbowax
D.E.	Desviación estándar
DBO	Demanda Bioquímica de Oxígeno
DQO	Demanda Química de Oxígeno
DVB	Divinilbenceno
EM	Espectrometría de Masas
EFS	Extracción en Fase Sólida
FT	Espesor de película
HS	Head-Space
ID	Diámetro interno
LD	Límite de detección
LQ	Límite de cuantificación
MEFS	Microextracción en Fase Sólida
MTBSTFA	N-metil-N-t-butildimetilsililtrifluoroacetamida
USGS	Servicio Geológico de Estados Unidos (por sus siglas en inglés)
USEPA	Agencia de Investigación Ambiental de Estados Unidos
OMG	Organismos genéticamente modificados
PA	Poliacrilato
PDMS	Polidimetilsiloxano
PEG	Polietilenglicol
PPCP's	Productos Farmacéuticos de Cuidado Personal (por sus siglas en inglés)
SIM	Monitoreo Selectivo de Iones
SCAN	Barrido total de iones
t-BDMS	terbutil-dimetil-silil
TPR	Resina templada

RESUMEN

Se desarrolló un método por Microextracción en Fase Sólida seguido de Cromatografía de Gases-Espe ctrometría de Masas (MEFS-CG-EM) para la determinación de cinco compuestos (ibuprofeno, naproxeno, clorofeno, triclosán y bisfenol A) catalogados dentro de los Productos Farmacéuticos de Cuidado Personal (PPCP's, por sus siglas en inglés) en aguas residuales.

La extracción de los analitos se realizo por MEFS utilizando una fibra de polietilenglicol (PEG), agitación a 1200 rpm y extracción a temperatura ambiente durante 30 min, con adición de NaCl y control de pH, seguida de la silanización en fibra de los analitos con N-metil-N-t-butildimetilsililtrifluoroacetamida (MTBSTFA). La identificación de cada compuesto se realizó por la comparación del tiempo de retención y de su espectro de masas con los de su estándar. La determinación se efectuó por Monitoreo Selectivo de Iones (SIM). El método desarrollado presentó aceptable linealidad en el intervalo de concentración de 1.0-118.90 pg/mL para el ibuprofeno, 48.0-1488 pg/mL para el naproxeno, 4.40-140.8 pg/mL para el triclosán, 1.0-58.32 pg/mL para el clorofeno y 1.0-59.16 pg/mL para el bisfenol A, con coeficientes de correlación (r) mayores a 0.99.

Se analizaron muestras de influentes y efluentes de tres plantas de tratamiento de agua residual del sur de la ciudad: Planta de Ciudad Universitaria, Planta de Coyoacan y Planta de Cerro de la Estrella, pertenecientes al Sistema de Aguas de la Ciudad de México.

El método desarrollado por MEFS-CG-EM, permite el análisis simultáneo de los cinco PPCP's en estudio. La MEFS es una técnica de preparación de muestra simple, reproducible, sensible y rápida ya que reduce etapas al extraer y concentrar simultáneamente, sin el uso de disolventes orgánicos, de fácil manejo y con un montaje experimental sencillo.

1. INTRODUCCIÓN

Cuando se habla de productos farmacéuticos y de cuidado personal (PPCP's) se refiere a cualquier producto utilizado por las personas para el cuidado de la salud, por motivos cosméticos o aquellos productos utilizados para aumentar el crecimiento o la salud de animales.

Diversos estudios han demostrado que los PPCP's se encuentran en cuerpos de agua; aguas residuales, ríos, arroyos, aguas subterráneas y entornos marinos¹. Existe la necesidad de estudiar el efecto que producen los PPCP's en el ambiente, pues se piensa que pueden causar daños ecológicos.

Los PPCP's probablemente han estado presentes en el agua y el medio ambiente durante el tiempo que los seres humanos los han utilizado. Los medicamentos que tomamos no son totalmente absorbidos por nuestro cuerpo, se excretan y pasan a aguas residuales y aguas superficiales.

Con los avances en las técnicas para detectar y cuantificar productos químicos a nivel de trazas, ahora pueden ser identificados y cuantificados los PPCP's en bajas concentraciones, con el propósito de estudiar los efectos que estos productos químicos tienen sobre el medio ambiente y la salud humana. Los influentes y efluentes en una planta de tratamiento contienen PPCP's.

Las aguas residuales son aguas con materiales derivados de residuos domésticos o de procesos industriales, los cuales por razones de salud pública, no pueden desecharse sin tratamiento. El tratamiento de las aguas residuales da como resultado la eliminación de microorganismos patógenos, evitando así que estos microorganismos lleguen a ríos o a otras fuentes de abastecimiento. Específicamente el tratamiento biológico de las aguas residuales es considerado un tratamiento secundario ya que éste está ligado íntimamente a dos procesos microbiológicos, los cuales pueden ser aerobios y anaerobios.

El tratamiento de las aguas residuales comprende una serie de reacciones de digestión y degradación efectuadas por diferentes especies bacterianas, el resultado es la conversión de materiales orgánicos en CO₂ y gas metano, en el caso de los procesos anaerobios. Debido a que ambos productos finales son volátiles, el efluente líquido disminuye notablemente su contenido en sustancias orgánicas. La eficiencia de un proceso de tratamiento se expresa en términos de porcentaje de disminución de la Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO) inicial.

Se han realizado diversos estudios para determinar contaminantes en diferentes cuerpos de agua, métodos para la cuantificación de productos farmacéuticos, cosméticos y algunos otros compuestos, con determinación por Cromatografía de Líquidos o Cromatografía Gases, con acoplamiento a Espectrometría de Masas. Métodos que abarcan la cuantificación de PPCP's; fármacos antiinflamatorios², triclosán³, y bisfenol,^{4,5} entre otros utilizando MEFS, todos estos y más estudios se han realizado para grupos específicos de PPCP's pero hasta ahora no hay un estudio en el que se determinen, fármacos antiinflamatorios, antisépticos/desinfectantes y disruptores endocrinos de manera simultánea por MEFS.

Este estudio busca aportar información acerca de la presencia de compuestos como el triclosán, clorofeno (desinfectantes), naproxeno, ibuprofeno (fármacos antiinflamatorios), y bisfenol A (disruptor endocrino), desarrollando y optimizando una metodología por MEFS-CG-EM para identificación y cuantificación de estos compuestos presentes en el agua residual de la zona sur-oriente de la Ciudad de México.

2. ANTECEDENTES

2.1 El Agua

El agua del latín *aqua* es un líquido transparente, incoloro, inodoro e insípido en estado puro, está formada por dos átomos de hidrógeno y uno de oxígeno (H_2O). Es el componente más abundante de la superficie terrestre y parte constituyente de todos los organismos vivos.

A temperatura ambiente es líquida e incolora, aunque adquiere una tonalidad azul en grandes volúmenes, debido a la refracción de la luz al atravesarla, ya que absorbe las longitudes de onda largas (rojo, naranja y amarillo) reflejando las longitudes de onda corta (azul y violeta), provocando que en grandes cantidades de agua esas ondas cortas se hagan apreciables.

El agua es fundamental para la vida, los humanos consumen agua potable. El agua cubre tres cuartas partes de la superficie de la Tierra, es decir, alrededor del 72% de la superficie de la Tierra está cubierta por el agua.⁶

El Servicio Geológico de Estados Unidos (USGS por sus siglas en inglés), ha descrito que alrededor del 97.14% del agua que se encuentra en la tierra es salada y se almacena en los océanos. Sólo el 2.59% del agua total en la superficie de la tierra es agua dulce estando el 2% en forma de casquetes polares principalmente en las regiones polares y en Groenlandia. Del resto, el 0.58% es agua subterránea mientras que el 0.01% es agua fácilmente accesible, que se encuentra en lagos, aguas corrientes y ríos.⁶

Los recursos naturales se han vuelto escasos debido al aumento de la población mundial. Y al darnos cuenta de que menos del 1% del agua que se encuentra sobre la tierra puede ser usada como agua potable, debemos cuidar el agua.

En los años 70 se consideraba que la mitad del agua dulce del planeta está contaminada. La contaminación del agua puede ocurrir por procesos naturales, como con el suelo, las rocas, desechos de animales o por causas humanas como lo son sustancias que cambien el pH y la salinidad del agua.

2.2 Contaminación del Agua

Actualmente uno de los mayores problemas ambientales es la contaminación del agua. En la clasificación mundial, México está considerado como un país con baja disponibilidad de agua. Siendo uno de los problemas que más preocupa a la humanidad la gran cantidad de contaminantes que se desechan en el agua. El tratamiento de las aguas residuales es de gran importancia ya que ofrece una alternativa como solución al problema del agua, pero para que esto se logre es necesario recurrir a muchos métodos de los cuales los más utilizados son los que involucran microorganismos debido a que son económicos, eficientes y no generan subproductos contaminantes.⁷ El empleo de lodos activados ofrece una alternativa para el tratamiento de aguas residuales ya que poseen una gran variedad de microorganismos capaces de remover materia orgánica presente en el agua.⁸

El agua residual es aquella a la que se le han incorporado productos de desecho. Las principales fuentes de aguas residuales son⁹:

- Aguas domésticas o urbanas (un área metropolitana estándar vierte un volumen de aguas residuales entre el 60 y el 80% de sus requerimientos diarios totales, el resto se usa para lavar coches y regar jardines, entre otros).
- Aguas industriales (la cantidad y naturaleza de los vertidos industriales es muy variada, dependiendo del tipo de industria, de la gestión de su consumo de agua y del grado de tratamiento que los vertidos reciben antes de su descarga).
- Aguas de usos agrícolas.
- Aguas pluviales (el agua de lluvia contiene concentraciones significativas de bacterias, elementos traza y productos químicos orgánicos).

En México el 90% de las aguas residuales proviene del uso doméstico e industrial, pero se ha prestado especial atención a las aguas residuales que provienen del uso agrícola y a las aguas pluviales, pues se considera a los fertilizantes y plaguicidas contaminantes importantes.¹⁰

2.2.1 Tratamiento de Aguas Residuales

El tratamiento de las aguas residuales es un proceso complejo que implica evaluar la depuración del agua, llevando a cabo diversas mediciones físicas, químicas y biológicas. Algunas de estas mediciones son: la determinación del contenido en sólidos (totales y suspendidos), la demanda bioquímica de oxígeno (DBO), la demanda química de oxígeno (DQO) y el pH.

El término depuración es utilizado para nombrar los distintos procesos implicados en la extracción, tratamiento y control sanitario de los productos de desecho arrastrados por el agua.

Las estaciones depuradoras de aguas residuales constituyen un método convencional de tratamiento y sus objetivos de operación son:

- La eliminación de los desperdicios: grasas y aceites, arenas y todos los componentes gruesos que pueda contener el agua.
- La eliminación de los materiales decantables, tanto orgánicos como inorgánicos.
- La eliminación de la materia orgánica biodegradable disuelta en el agua.
- La estabilización y disposición de los lodos.

El proceso de depuración de aguas residuales genera agua que se incorpora a los cauces, pero durante el tratamiento se genera gran cantidad de subproductos, en especial los lodos ricos en materia orgánica que se producen en el tratamiento biológico.

Las fases del proceso de depuración en el tratamiento de aguas residuales son:

2.2.1.1 Pretratamiento

El pretratamiento, consta de tres etapas; desbaste, desarenado y desengrase. El desbaste es el proceso en que se eliminan los sólidos más gruesos, como troncos, piedras, plásticos, papeles, etc., mediante la retención de los sólidos en rejillas. En el desarenado las arenas se depositan en el fondo de un estanque. En el desengrase se concentra en la superficie del agua las partículas en suspensión de baja densidad, aceites y grasas.

2.2.1.2 Tratamiento Primario

El objetivo del tratamiento primario es la reducción del contenido de sólidos suspendidos del agua residual. En este proceso se tienen las siguientes etapas; decantación, coagulación-floculación, neutralización.

En la decantación las partículas de mayor densidad se depositan en el fondo de los decantadores primarios (llamados así por que se encuentran dentro del tratamiento primario). La floculación es la agrupación de partículas descargadas por medio de agentes floculantes, los flóculos se extraen del agua residual por decantación.

Un pH ácido o básico en las aguas residuales, tiene como consecuencia que la acción depuradora de los microorganismos no se lleve a cabo, pues la actividad biológica óptima tiene lugar en un intervalo de pH entre 5 y 8.5, esto hace necesario, la adición de ácidos o bases para neutralizar el agua residual.

2.2.1.3 Tratamiento Secundario

El objetivo del tratamiento secundario es la reducción del contenido de materia orgánica del agua residual. El agua decantada y homogeneizada en el tratamiento primario, es sometida a la acción de microorganismos (principalmente bacterias y protozoarios), que se alimentan de la materia orgánica del agua residual. En este proceso, los compuestos orgánicos son degradados a compuestos más simples. La demanda de oxígeno disminuye mientras aumenta la concentración de oxígeno. La combinación de microorganismos y agua residual se conoce como lodos activados. El proceso de lodos activados tiene como objetivo la remoción de materia orgánica, en términos de DQO, de las aguas residuales.¹¹

Finalizada la decantación secundaria (llevada a cabo en los decantadores secundarios), muchas veces el agua residual se considera libre de contaminantes y es vertida a los cauces de los ríos, pero cuando el agua va a ser reutilizada es conveniente afinar más la depuración sometiéndola a un tratamiento terciario.^{12,13}

2.2.1.4 Tratamiento Terciario

En el tratamiento terciario se elimina el 99% de los sólidos empleando procesos químicos para garantizar que el agua esté lo más libre de impurezas. El agua que entra en este último proceso no sirve para el consumo humano, pero sí para riego y recarga.

Para eliminar componentes como el fósforo y así evitar la eutrofización se hace pasar el agua a través de filtros de arena, o carbón activado. Posteriormente el agua pasa a una cámara de cloración, donde se eliminan los microorganismos.

2.2.1.5 Proceso de Cloración

El método de cloración es el más utilizado para realizar la desinfección del agua, porque puede aplicarse a grandes cantidades de agua y es relativamente barato, existen otros desinfectantes como el ozono, el peróxido de hidrógeno y luz ultravioleta, que son menos empleados por sus costos elevados.

El proceso de depuración de aguas residuales tiene como producto principal el agua depurada, pero a la vez genera gran cantidad de subproductos, principalmente lodos ricos en materia orgánica biodegradable, que contiene gran cantidad de humedad (superior a un 95%) y un alto contenido en materia orgánica biodegradable. El proceso más habitual en el que se desechan los lodos, consiste en el espesamiento y deshidratación de estos para reducir el contenido de agua y hacerlos más manejables. En algunas plantas de tratamiento estos lodos son tratados para reducir su contenido de materia orgánica fermentable, mediante un proceso de digestión (aerobia y anaerobia). En el proceso de digestión anaerobia, los lodos se bombean hasta los digestores primarios, donde por medio de un cultivo de microorganismos en ausencia de oxígeno se lleva cabo la mineralización de la materia orgánica. Durante este proceso se forma gas con alto contenido de metano. Posteriormente los lodos se deshidratan, hasta que su contenido de humedad se encuentra entre 20-25%. El sólido final es convertido, mediante compostaje, en abono orgánico. En otras ocasiones los lodos se incineran.¹²

2.2.2 Análisis del Agua

El desarrollo de los métodos analíticos para medir el tipo y cantidad de las sustancias disueltas en el agua, ha avanzado paralelamente a los adelantos en la química analítica, hoy en día se consideran los parámetros de precisión, exactitud, facilidad para la toma de muestras, rapidez de respuesta y costos al seleccionar los métodos analíticos que se utilizan en los laboratorios, en los que se hacen análisis de agua.

Los diferentes métodos analíticos se basan en los procedimientos de gravimetría y volumetría clásicos. El análisis de las aguas residuales es necesario para cuantificar la cantidad de impurezas y determinar los efectos que provocan en el ambiente, por eso se utilizan diferentes métodos para conocer las características, composición y condición de las aguas residuales. Estos ensayos incluyen el examen físico, determinación de la cantidad de sólidos, de la cantidad de materia orgánica para determinar la demanda de oxígeno y análisis bacteriológicos.

El análisis de sólidos o de residuos sólidos, proporciona el tipo de sólidos, la dureza del agua, cuantifica la cantidad de sustancias disueltas y en suspensión. La calcinación separa a los componentes volátiles de los no volátiles o de la ceniza inorgánica. La cuantificación de los sólidos en suspensión, sirve para determinar las características de producción de sedimentos del agua. La cuantificación de la materia orgánica sirve para determinar las necesidades de oxígeno en el agua. Los ensayos para determinar la cantidad de nitrógeno incluyen al amoníaco, nitrógeno orgánico, nitritos y nitratos.

Los ensayos bacteriológicos se utilizan principalmente para determinar la presencia de los microorganismos del grupo coliforme, se realizan en las corrientes de las aguas ya tratadas con cloro para valorar la eficacia del proceso de cloración. Cuando las aguas estaban contaminadas con heces fecales las determinaciones incluyen a microorganismos del género *Salmonella* o del grupo disentérico.

2.3 Productos Farmacéuticos y de Cuidado Personal (PPCP's)

En los últimos años ha crecido la preocupación ambiental y desde hace más de treinta años las Naciones Unidas han abordado diversas temáticas ambientales, los temas han sido desde el calentamiento global, pasando por la desertización o el cambio climático, el acceso al agua, la protección de los océanos, etcétera. Numerosos organismos internacionales se han interesado en la supervisión y la regulación de un número relativamente pequeño de los llamados contaminantes prioritarios en el aire, el agua y el suelo.¹⁴ Sin embargo, la utilización de medicamentos y una sorprendente variedad de productos para el cuidado personal, se ha traducido en la fabricación de literalmente decenas de miles de nuevos productos químicos que entran en el medio ambiente en grandes cantidades, especialmente en las aguas residuales y plantas de tratamiento de aguas residuales. Por lo que ha surgido un área de investigación que analiza los efectos en el medio ambiente que presentan los llamados productos farmacéuticos y de cuidado personal (PPCP's "pharmaceuticals and personal care products", por sus siglas en inglés). El acrónimo de PPCP's fue acuñado en el año de 1999, en una revisión de publicaciones de la revista *Environmental Health Perspectives*. Este término es frecuentemente utilizado en la literatura.¹⁵

Los PPCP's son productos químicos bioactivos, sustancias que tienen un efecto en tejidos vivos, comprenden una amplia gama de productos químicos orgánicos, que han sido designados como contaminantes emergentes, pues son dispuestos o descargados al ambiente en una base continua de aguas residuales domésticas e industriales incluso aguas residuales sépticas, vertederos de basura, etc.¹

Los productos farmacéuticos y de cuidado personal comprenden una amplia y diversa gama de sustancias químicas, incluyendo medicamentos de prescripción y de venta libre, fármacos veterinarios, fármacos terapéuticos, suplementos alimenticios, fragancias, cosméticos, componentes de bloqueadores y pantallas para el sol, agentes de diagnóstico, productos químicos utilizados en explotaciones ganaderas, drogas y muchos otros productos. Esta amplia colección de sustancias se refiere, en general, a cualquier producto químico utilizado por las personas para el cuidado personal y de la salud o usado por razones estéticas. Algunos de estos compuestos son muy persistentes en el ambiente.

2.3.1 Clasificación de los PPCP's

Los PPCP's se clasifican en:

2.3.1.1 Farmacéuticos

Los productos farmacéuticos son productos químicos formulados en medicamentos para el tratamiento de enfermedades. En este grupo se incluyen antibióticos, antidepresivos, tranquilizantes, medicamentos psiquiátricos, para el cáncer (quimioterapia), analgésicos, antiinflamatorios, antihipertensivos, antisépticos, reguladores de lípidos, anticonceptivos orales, aquellos que realzan la salud o el funcionamiento estructural del cuerpo humano (esteroides y hormonas), agentes diagnósticos (medios de contraste), aquellos para mejorar el rendimiento sexual, veterinarios y otros.¹⁶

2.3.1.2 Cosméticos

Los productos para el cuidado personal incluyen una amplia variedad de compuestos, tales como perfumes, fragancias, almizcles, shampoo, desodorantes, tintes para el cabello, productos de higiene oral, sprays de cabello, maquillaje, esmalte de uñas, lociones, labiales, cremas, jabones, detergentes, repelentes de insectos, bloqueadores, preparaciones antienvjecimiento para la piel y desinfectantes.¹⁶

2.3.1.3 Nutracéuticos

Nutracéutico se refiere a sustancias que pueden ser consideradas como un alimento o parte de un alimento las cuales pueden proporcionar beneficios médicos y para la salud. Los nutracéuticos están considerados como medicamentos alternativos y complementarios, es decir, sustancias que pueden ser usadas simultáneamente o en vez de los medicamentos. Existen dos tipos de nutracéuticos: suplementos dietéticos y alimentos funcionales.¹⁶

Los alimentos funcionales son cada vez más sofisticados, se hacen menos distinguibles, pues muy a menudo se incluyen materiales derivados de organismos genéticamente modificados (OMG) y otros productos de la biotecnología.

2.3.2 PPCP's presentes en el medio ambiente

Muchos PPCP's son productos químicos persistentes que siguen siendo productos biológicamente activos después de dejar el cuerpo.

2.3.2.1 Fuentes

Los PPCP's entran en el ambiente de varios modos. La importancia y magnitud de muchas de las fuentes de emisión de los PPCP's, son difícil de documentar, ya que quedan fuera del ámbito normativo.¹⁶ De las fuentes conocidas los hospitales, consultorios médicos, clínicas veterinarias, granjas y hogares son fuentes continuas de PPCP's

2.3.2.1.1 Excreción por personas y animales

El principal origen para la presencia de PPCP's en el medio ambiente es la excreción y eliminación directa. Los compuestos de los medicamentos consumidos no son totalmente metabolizados por las personas y animales, la parte de estos compuestos que no son metabolizados son emitidos del cuerpo y entran en el medio ambiente.

2.3.2.1.2 Eliminación directa

La eliminación de PPCP's innecesarios o caducados. Algunos expertos recomiendan desechar por lavabos, tirados por el retrete o por el desagüe, los medicamentos caducos, como un método seguro de evitar la ingestión accidental, lo que genera contaminación ambiental.

Para tratar de determinar la parte de los medicamentos que se eliminan en los hogares, se han realizado encuestas por ejemplo la realizada a 400 hogares en Inglaterra¹⁷, da como resultado que casi la mitad de las personas sometidas a algún tratamiento medico no lo terminó; de éstos, casi dos tercios tiraron a la basura los medicamentos que no consumieron, para no almacenarlos indefinidamente, una quinta parte de los pacientes devolvieron los medicamentos que no consumieron a la farmacia, mientras que cerca de una décima los desecharon por el alcantarillado. Se debe considerar que la eliminación por el alcantarillado varía según el tipo de medicamento.

2.3.2.1.3 Aguas residuales

Una vez que un medicamento se elimina o se excreta (junto con sus metabolitos), las fugas en las tuberías de aguas residuales, son fuente de contaminación de los PPCP's en las aguas subterráneas. Otra fuente para la introducción de los contaminantes a las aguas subterráneas es la recarga activa (la reinyección de aguas subterráneas) a través de las aguas residuales tratadas (agua regenerada). Esto ocasiona algunos problemas de contaminación de las aguas subterráneas

La eliminación de PPCP's en las plantas de tratamiento de aguas residuales no es una garantía, ya que estas no fueron diseñadas específicamente para eliminar estos analitos. En las plantas de tratamiento de aguas residuales se tienen dos tipos de efluentes, los efluentes líquidos y los lodos. Si bien el efluente líquido suele ser vertido a las aguas superficiales, a veces es utilizado para el riego, los PPCP's se acumulan y migran a través de los suelos de riego en concentraciones de nanogramos por gramo de agua (ng/g).¹⁸ Los efluentes sólidos, lodos, se suelen tirar a la tierra, después de haber sido transformados a "biosólidos", mediante un proceso en que se eliminan los microorganismos.

La eliminación de lodos a la tierra puede dar lugar a la lixiviación de los residuos en el suelo o dar lugar a contaminación del agua de lluvias. Tanto las aguas de riego y los lodos procedentes de aguas residuales dan lugar a la exposición directa de PPCP's a organismos (por ejemplo, los gusanos e insectos). Las plantas también pueden absorber sistemáticamente PPCP's.¹⁹

2.3.2.1.4 Productos de aseo personal

Los productos para el cuidado personal y los ingredientes que componen sus formulaciones, así como los productos químicos que figuran en el envase, pueden en su uso final entrar en el medio ambiente. Pero, a diferencia de la mayoría de los fármacos, éstos no se producen principalmente por excreción, sino más bien por el producto de lavado de la piel, el cabello, y la boca, donde sus ingredientes (activos e inactivos) pueden entrar en el medio ambiente a través de la vía de alcantarillado.

Los parabenos, ftalatos, pantallas UV, y almizcles sintéticos son en su mayoría lipofílicos, están sujetos a la absorción a través de la piel o membranas mucosas. Compuestos de productos como cosméticos y bloqueadores, entran en los cuerpos de agua a través del contacto directo al ser usados por las personas que se introducen en estos cuerpos de agua.

2.3.2.1.5 Otras fuentes

Otras fuentes menos evidentes pero existentes, son por un lado la acumulación de medicamentos donados durante los esfuerzos de socorro humanitario. En los cementerios, cuando dan sepultura a cuerpos con órganos que han recibido grandes dosis de medicamentos²⁰ existe una acumulación de los fármacos y sus metabolitos en el suelo.

2.3.3 Efectos ambientales

Los PPCP's son un motivo de preocupación ecológica por el impacto medioambiental, ya que se generan en continuo, liberándose al medio ambiente, sus interacciones bioquímicas son impredecibles cuando se mezclan, a veces pueden incorporarse a la cadena alimentaria y afectar especialmente a los organismos acuáticos. Algunos de los impactos conocidos en los organismos incluyen el retraso en el desarrollo de los peces, el retraso en la metamorfosis de ranas, y una variedad de reacciones adversas, incluida la alteración del comportamiento y la reproducción. Investigadores de la USGS del departamento de Agricultura y Ciencias Ambientales, han descubierto que un grupo de los antidepresivos; Prozac, Zoloft, Paxil, Celexa encontrados en ranas y peces, provocan un retraso en su desarrollo.²¹

2.3.4 PPCP's persistentes

Los PPCP's tienen un transporte ambiental completamente variable según la sustancia química de la cual se trate, y también dependiendo de su naturaleza.

Algunos PPCP's producidos en pequeñas cantidades, son muy solubles o son fácilmente degradable y por tanto son difíciles de analizar. Otros PPCP's son fabricados en cantidades grandes (causando el reemplazo ambiental continuo) lo que no facilita que se degraden y algunos otros pueden producir metabolitos que sean persistentes.

2.4 Zonas de Muestreo, Plantas de Tratamiento de la Ciudad de México

El agua ha jugado un papel fundamental en el origen y desarrollo de la ciudad de México. La prevención de inundaciones y la disposición de las aguas residuales han sido preocupación, y ocupación primordial, de las autoridades de la ciudad desde hace muchos años. El reto de prevenir inundaciones y desalojar las aguas residuales se convirtió en una oportunidad de transformar zonas áridas, en zonas agrícolas que han dado sustento y empleo a muchos miles de familias mexicanas.

El Valle de México aloja una población cercana a los 20 millones de habitantes, la región registró un fuerte crecimiento en la última mitad del siglo XX, pasando de 3.6 millones de habitantes en 1950 a su población actual de 20 millones, pero el crecimiento poblacional ha tenido una reducción gradual y constante en los últimos años, esperándose alcanzar una población de equilibrio del orden de 25 millones de habitantes a mediados del siglo XXI.

Actualmente la red de drenaje de la Zona Metropolitana de la Ciudad de México recibe un promedio de 43 m³/s de aguas residuales. La red de drenaje es del tipo combinado y recibe una aportación substancial de aguas de lluvia.²²

El agua sucia que sale del uso doméstico, industrias, escuelas y hospitales se vierte en el Río Tula, de ahí pasa al Río Pánuco y finalmente desemboca en el Golfo de México. Es por eso que la contaminación que se genera en la Ciudad de México afecta directamente a varios estados de la República Mexicana: San Luis Potosí, Hidalgo, Tamaulipas y a las aguas del Golfo de México.

En la Zona Metropolitana de la Ciudad de México, existen 27 plantas de tratamiento de aguas residuales. El objetivo de las 27 plantas es rehabilitar esta agua para rehusarla posteriormente. Solamente el 7% de las aguas residuales totales de la Zona Metropolitana de la Ciudad de México, llegan a las plantas de tratamiento. El agua generada en el área metropolitana de la Ciudad de México se va en su mayoría al distrito 03 de riego de Tula Hidalgo. En el Distrito Federal, el 83% de las aguas de reuso se destinan a la irrigación de áreas verdes y a actividades recreativas, el 10% se utiliza en las industrias, el 5% para el riego agrícola y el 2% para usos comerciales (lavado de autos, etc.).²³

Estas 27 plantas se distribuyen en el norte y sur de la ciudad. En la zona norte se tienen; el Rosario, Iztacalco, Tlatelolco, Acueducto de Guadalupe, San Juan de Aragón, Ciudad Deportiva, Bosque de las Lomas, Chapultepec, Campo Militar y en la zona sur; San Nicolás Tetelco, Cerro de la Estrella, San Luis Tlaxialtemalco, Coyoacán, La Lupita (San Juan Ixtayopan), Abasolo, H. Colegio Militar, Parres, Pemex-Picacho, Xicalco (San Miguel), Reclusorio Sur, Rastro Milpa Alta, Ciudad Universitaria, Topilejo, Santa Fe, San Pedro Atocpan, San Andrés Mixquic, San Lorenzo.

2.5 Análisis de PPCP's

Los métodos analíticos para determinar PPCP's varían según el tipo de compuesto. Sin embargo, la mayor parte de los PPCP's son analizados por Cromatografía de Líquido/Espectrometría de masas (CL/EM/EM) y/o Cromatografía de Gases/Espectrometría de Masas (CG/EM).

En los últimos años ha sido de gran interés el papel de diferentes grupos de compuestos farmacéuticos presentes en el medio ambiente, en específico en cuerpos de agua. Existen numerosos estudios que demuestran que algunos compuestos farmacéuticos ácidos, no son totalmente eliminados en las plantas de tratamiento, ya que las excreciones de estos y de sus metabolitos se encuentran presentes en las plantas de tratamiento.^{15,24,25} Generalmente el análisis de estos compuestos se realiza por cromatografía acoplada a espectrometría de masas, con un tratamiento de muestra de preconcentración, utilizando extracción en fase sólida, ajustando el pH entre 2 y 3. Los estudios cuantitativos de compuestos farmacéuticos en cuerpos de agua reportan límites de detección en niveles de ng/L.²⁶

En la Universidad de Santiago de Compostela España, en el Departamento de Química Analítica, I. Rodríguez y colaboradores² reportan un estudio en el que se cuantifican fármacos antiinflamatorios no esteroideos; ibuprofeno, naproxeno, ketoprofeno y diclofenaco, por MEFS utilizando una fibra de poliacrilato (PA), con derivatización en fibra seguida por CG-EM, reportan concentraciones en el intervalo de 0.2-3 ng/mL para los compuestos presentes en agua.

El triclosán es un antibacteriano de amplio espectro y agente preservativo (profiláctico) ampliamente usado en productos de cuidado personal, apropiado para su incorporación en polímeros y fibras para la producción de productos antibacteriales. En cosméticos como jabones, shampoo, desodorantes y pastas dentales este compuesto se encuentra en un rango de concentración entre 0.1 a 0.3 %.²⁷ Este compuesto entra en el medioambiente a través de aguas residuales. Se ha reportado la presencia de residuos de triclosán en ríos de Estados Unidos y Europa^{28,29} en concentraciones menores al 50 %. Esto tiene serias implicaciones para los organismos que habitan en los cuerpos de agua.

P. Canosa y colaboradores³ han cuantificado triclosán, metil triclosán 2,4-diclorofenol y 2,3,4-triclorofenol (posibles metabolitos del triclosán) en muestras de agua tratada y residual, por MEFS-CG-EM utilizando una fibra de PA, seguida de una derivatización en fibra con MTBSTFA. Reportando niveles de 0.12 a 14 µg/L para el triclosán en aguas residuales.

El bisfenol A es utilizado en la estabilización de materiales o como antioxidante en numerosos tipos de plásticos,³⁰ también es utilizado en la producción de resinas epoxicas, policarbonatos, poliésteres y revestimientos de laca para las latas de comida. Entra en el ambiente, como contaminación de la atmósfera, el agua o el suelo. El bisfenol A es moderadamente tóxico y presenta bioacumulación en organismos acuáticos. Se ha clasificado como disruptor endocrino. En las plantas de tratamiento de aguas residuales se presenta el mayor origen de contaminación de disruptores endocrinos, debido a que estos compuestos no son totalmente removidos o degradados por el tratamiento biológico. Estos han sido detectados en aguas tratadas en niveles de concentración de ng/L.^{31,32}

Un estudio en el que se evalúa bisfenol A en agua por MEFS-CG-EM realizado por Chia-Min Chang y colaboradores⁴, reporta la determinación en niveles de trazas en concentraciones de 0.7-78.5 µg/L. Mientras que P. Braun y colaboradores⁵ reportan la determinación en trazas de nonilfeno, bisfenol A y 17 α -etilestradiol en aguas residuales usando MEFS-CG-EM y una fibra de PA, con límites de detección entre 0.04 a 1 µg/L.

El USGS conduce pruebas analíticas para la determinación de PPCP's en muestras acuosas, para agencias reguladoras, distritos de agua y empresas municipales. Actualmente ellos pueden analizar 158 contaminantes emergentes.

2.6 Microextracción en Fase Sólida, MEFS

Desde que el Dr. Janusz Pawliszyn, de la Universidad de Waterloo en Ontario Canadá desarrolló a comienzos de los años 90, la microextracción en fase sólida (solid phase microextraction, SPME, por sus siglas en inglés) ha sido utilizada cada vez con mayor frecuencia para el análisis de una amplia variedad de compuestos en diferentes matrices, dado que representa un valioso avance en uno de los pasos fundamentales del proceso analítico como es la preparación de muestras.

La MEFS utiliza una fibra de sílice fundida recubierta de un material adsorbente, que es en general un recubrimiento polimérico, que se utiliza para la extracción de compuestos orgánicos volátiles o semivolátiles. La fibra se encuentra en el interior de un tubo hueco de acero inoxidable, de tal forma que ésta puede retraerse y sacarse de su interior, quedando así expuesta a la muestra. El tubo en el que esta contenida la fibra, es semejante a una aguja la cual esta contenida en una jeringa (Figura 1).³³

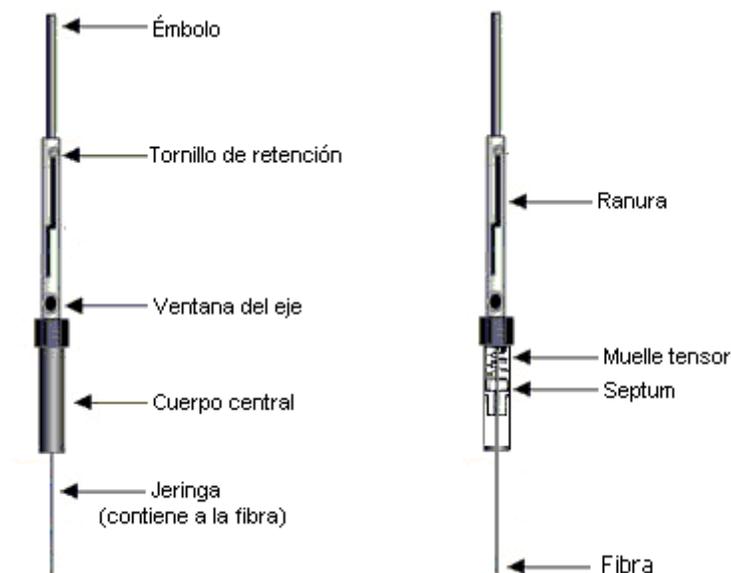


Figura 1. Dispositivo para Microextracción en Fase Sólida (MEFS)³⁴

Su uso implica dos etapas, por un lado la etapa de extracción, que puede llevarse a cabo sumergiendo directamente la fibra en el interior de una disolución (*direct immersion*), o bien, manteniéndola en el espacio en cabeza que está en equilibrio con la disolución (*Head-Space*, HS) o exponiendo la fibra a la disolución que contiene los analitos, mientras ésta es protegida por una membrana (Figura 2); por otro lado, la etapa de desorción que se puede hacer térmicamente (en el inyector de un cromatógrafo de gases), o bien, utilizando disolventes orgánicos (acoplado con un cromatógrafo de líquidos).³⁵



Figura 2. Modos de extracción en MEFS (a) Head-Space, (b) Inmersión, (c) Extracción con protección de membrana.³⁴

La MEFS presenta diversas ventajas frente a técnicas más rutinarias como la extracción líquido-líquido o la extracción en fase sólida (EFS). En primer lugar puede utilizarse como técnica de muestreo *in situ*, e integra extracción y preconcentración en un solo paso. Su aplicación es bastante sencilla, relativamente barata y permite la nula utilización de disolventes orgánicos. Dado que la muestra es preconcentrada en la propia fibra, los límites de detección pueden ser bastante bajos (inclusive ng/L con detección por EM³³).

El principio en el que se basa la MEFS es el reparto de los analitos entre la matriz de la muestra y el recubrimiento de la fibra. La extracción de los analitos desde la matriz de la muestra hasta la fibra da inicio en el momento en que la fibra entra en contacto con la muestra, mientras que la extracción se da por concluida en el momento que la concentración de analito ha alcanzado el equilibrio de distribución entre la fibra y la muestra.

La MEFS no es una técnica de extracción exhaustiva, tiene un máximo de sensibilidad en el equilibrio de reparto de los analitos. En el equilibrio se tiene una relación proporcional entre la cantidad de los analitos adsorbidos en la fibra y la concentración inicial del analito en la matriz de la muestra. Esto trae como consecuencia que el equilibrio completo no es necesario para el análisis cuantitativo por MEFS.

En la extracción por inmersión, la fibra se sumerge directamente en muestras líquidas y los analitos son transportados directamente de la matriz de la muestra hacia la fibra. En el modo HS la fibra se expone en espacio de cabeza que existe sobre una muestra, los analitos son transportados a través del aire enriqueciendo la fibra, este modo se utiliza para extracción de compuestos volátiles. En el modo extracción con protección de membrana, la fibra se protege utilizando una membrana que le sirve como barrera, se utiliza en muestras con muchas interferencias en donde los compuestos tienen baja volatilidad para ser analizados por HS. Una membrana hecha de un material apropiado puede añadir selectividad al proceso de extracción, la cinética de extracción con membrana es sustancialmente más lenta que la extracción por inmersión, porque los analitos necesitan difundir a través de la membrana antes de ser extraídos en la fibra.³³

La eficiencia del proceso de MEFS depende de la constante de distribución K_{fs} , éste es el parámetro característico y describe las propiedades de la fibra y su selectividad hacia el analito, en comparación con otros componentes de la matriz.

2.6.1 Tipos de fibras

Varios son los tipos de fibras actualmente comercializadas lo que hace que el campo de aplicación de la MEFS sea amplio. Las primeras fibras comercializadas, creadas para trabajar con GC, fueron las de polidimetilsiloxano (PDMS), adecuadas para analitos apolares, las de poliácrlato (PA), apropiadas para analitos polares. Posteriormente surgieron las fibras de fases combinadas divinilbenceno (DVB), carboxen (carbono activo, CAR), carbowax (polietilenglicol, CW) y resina templada (TPR) como son las de PDMS/DVB, CW/TPR, CW/DVB (actualmente fuera del mercado), CAR/PDMS y DVB/CAR/PDMS.

La elección del tipo de fibra depende de la naturaleza físico-química del compuesto a extraer. Las fibras son comercializadas con diferentes espesores, tal y como se indica en la Tabla 1.

Tabla 1. Características de las fibras utilizadas³⁶

Fibra	Espesor de la película (μm)	Temperatura de acondicionamiento ($^{\circ}\text{C}$)	Tiempo de acondicionamiento (h)	pH óptimo de trabajo
PDMS/DVB	65	250	0.5	2-10
PA	85	280	1	2-11
CAR/PDMS	75	300	1	2-11
CW/DVB	65	220	0.5	2-9
CW/DVB StableFlex	70	220	0.5	2-9
PEG	60	240	0.5	2-9

La gran mayoría de las fibras comercializadas puede utilizarse en combinación con GC y, en menor número con HPLC. En las fibras de PDMS y de PA, dado que el recubrimiento es un líquido muy viscoso, la extracción de los analitos se debe principalmente a un proceso de absorción, mientras que en las otras, en los que la fase estacionaria es un sólido poroso, la extracción se debe principalmente a un proceso de adsorción,³⁷ aunque en la práctica compiten ambos efectos. Cuando se selecciona la fibra, hay que tener en cuenta que ciertos compuestos pueden ser retenidos irreversiblemente sobre la misma.

En general, en GC, los compuestos volátiles requieren fibras con un recubrimiento de mayor espesor, mientras para compuestos semivolátiles resulta efectivo el uso de fibras con un recubrimiento más delgado. Hay que tener en cuenta que cuanto mayor es el espesor de la fibra, mayor es el tiempo de extracción, aunque también es cierto que mayor es la cantidad de analito extraído, pero también existe el riesgo de retención irreversible de otros compuestos presentes en la matriz. La Figura 3 muestra las propiedades de algunas de las fibras actualmente comercializadas. Antes de utilizar estas fibras, es preciso acondicionarlas tal y como indican los proveedores (Tabla 1). Si la desorción es térmica, la activación se realiza introduciendo la fibra en el inyector de CG siguiendo un programa de temperatura adecuado que viene especificado para cada fibra por el propio fabricante. Si por el contrario se utilizan disolventes orgánicos, el acondicionamiento puede hacerse sumergiendo la fibra en un disolvente orgánico apropiado (que suele ser el mismo disolvente de desorción) durante un cierto tiempo (entre 20-30 minutos).

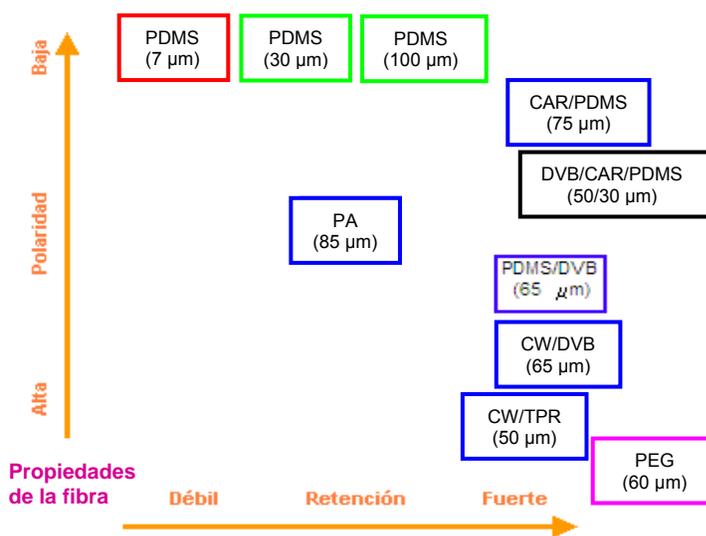


Figura 3. Propiedades de Fibras para MEFS disponibles comercialmente: **enlazadas**, **no enlazadas**, **parcialmente entrecruzadas**, **altamente entrecruzadas**, **polímero altamente reticulado** ^{35,34}

Los fabricantes suelen indicar que las fibras utilizadas en inmersión tienen una vida media de 50 extracciones, aunque en la práctica puede comprobarse que este número puede ser menor (dependiendo de la naturaleza de la matriz de la muestra).

Cuando se trabaja en el modo de inmersión, la vida media de la fibra es menor y además los porcentajes de recuperación suelen ser menores, debido a la adsorción de componentes de la matriz sobre la fibra.³⁵

2.6.2 Factores experimentales importantes en MEFS

Muchos son los factores que influyen en el proceso de extracción y desorción de esta técnica, tanto en el modo de inmersión como en el modo Head-Space. Su conocimiento es fundamental para cualquiera que haga uso de la misma. Es necesario optimizar las condiciones de extracción, que aseguren la máxima sensibilidad del analito por la fibra y la eficiencia de la extracción.

2.6.2.1 Selección del modo de extracción

La selección del modo de extracción debe hacerse considerando el tipo de matriz de la muestra, la volatilidad de los analitos y la afinidad de éstos por la matriz (Tabla 2). La eficiencia en la extracción de cada uno depende de las propiedades de los analitos y la matriz de la muestra.

Tabla 2. Criterio de selección de modo de extracción³³.

Modo de MEFS	Propiedades del analito	Matrices
Directa	Media o baja volatilidad	Muestras gaseosas, líquidas (preferentemente simples)
Head-Space	Alta a media volatilidad	Líquidos (incluyendo mezclas complejas, sólidos)
Protección con membrana	Baja volatilidad	Muestras complejas

Los compuestos no volátiles de la muestra son concentrados y permanecen en la fibra reduciendo su tiempo de vida y la reproducibilidad en la extracción. Por lo tanto la técnica más adecuada de extracción deberá seleccionarse considerando la naturaleza de la matriz en la muestra. MEFS por inmersión es más sensible que HS para analitos presentes predominantemente en un líquido sin embargo, por HS exhibe menor ruido de fondo que por

inmersión y es adecuada para la extracción de analitos más volátiles en la mayoría de las muestras sólidas y líquidas. La técnica de MEFS en combinación con CG-EM es inadecuada para la extracción de compuestos menos volátiles o térmicamente lábiles, sin embargo, MEFS combinada con CL resulta más adecuada para estos compuestos.³⁵

2.6.2.2 Selección de la fibra

La afinidad del analito por la fibra depende de las interacciones moleculares entre el analito y las distintas fases estacionarias que recubren las fibras, por tener diferentes propiedades y espesores, se seleccionan de acuerdo a los diferentes compuestos que se desean extraer. PDMS extrae analitos no polares. Una fibra polar PA, es adecuada para la extracción de analitos polares como fenoles y alcoholes. Las fibras con fases estacionarias mixtas DVB, TPR o CAR, incrementan la capacidad de retención debido al efecto potencial de adsorción y distribución hacia la fase estacionaria. PDMS/DVB, CAR/DVB, Carbowax y CW/TPR pueden emplearse para la extracción de analitos polares de bajo peso molecular. La fibra CAR/PDMS muestra mejor eficiencia de extracción que una fibra PDMS de 100 µm de espesor, pero su reproducibilidad es más pobre y consume mayor tiempo para alcanzar el equilibrio.³⁵

Una nueva fibra para MEFS es PEG, de mayor polaridad la cual se ha desarrollado con una fase de polietilenglicol. Esta fibra no contiene un polímero adsorbente que soporta la fase, lo que le proporciona a la fibra mayor polaridad y selectividad. La nueva fase está revestida en una base inerte de metal unida al montaje común de acero inoxidable. Una prioridad era hacerla con una fase más durable y más robusta que la de Carbowax, que al ser un material soluble en agua se expandía. La adhesión de la fase a la fibra es posible gracias a la formación de un polímero altamente reticulado. Con las fibras de CW/DVB, la vida de la fibra era de entre 15 a 20 extracciones antes de que parte o toda la capa saliera de la base de la fibra. Con la fibra PEG, la vida media de las fibras es arriba de 100 extracciones³⁶, sin embargo en la práctica esto depende de la naturaleza de la matriz.

2.6.2.3 Tiempo de extracción y desorción

Los tiempos de extracción y desorción son dos variables importantes que deben ser controladas de forma rigurosa para que la reproducibilidad de la técnica sea buena. De manera general, la eficacia de la extracción y de la desorción aumenta con el tiempo. La extracción presenta un máximo (tiempo de equilibrio) en el que ya no se extrae más analito. Los tiempos de equilibrio pueden llegar a ser largos, sin embargo, no es necesario trabajar con tiempos tan largos siendo posible trabajar en condiciones de no equilibrio, en cuyo caso se debe controlar rigurosamente el tiempo de extracción, dado que pequeñas variaciones en el mismo pueden provocar cambios importantes en el porcentaje de analito extraído. El tiempo de desorción es igualmente una variable crítica y debe seleccionarse de manera que se asegure que no quede analito alguno en la fibra.³³

2.6.2.4 Volumen de muestra

De manera general, la cantidad de analito retenido por la fibra aumenta con respecto al volumen de muestra (hasta que ésta se satura), con el consiguiente aumento de sensibilidad. La cantidad de analito extraída es solamente una fracción del total, que depende del coeficiente de reparto del analito entre la muestra y la fibra. Estos coeficientes deben tenerse en consideración a la hora de fijar el volumen de la muestra a extraer, además, hay que tener en cuenta que el efecto matriz puede ser importante, sobre todo en el modo de inmersión.

2.6.2.4.1 Head-Space (HS)

Cuando se opera en el modo HS, cuanto menor es dicho espacio mayor es la sensibilidad. En general se recomienda que esté comprendido entre un 30 y un 50% del vial, aunque dicho volumen puede ser mayor cuando se trata de muestras más concentradas. Es importante también mantener constante tanto el volumen de la muestra como el del espacio en cabeza, para garantizar una buena reproducibilidad, además, la fibra debe mantenerse siempre a la misma altura dentro del vial.

2.6.2.5 pH

El pH puede ser también una variable importante en MEFS, influyendo tanto en la eficacia como en la selectividad de la extracción. Aunque para analitos neutros el pH no es una variable importante, para analitos ionizables, sobre todo para los ácidos el pH si es

determinante. Con fibras en las que la extracción de los analitos se debe principalmente a un proceso de absorción sólo la forma neutra será extraída. Es preciso prestar especial atención cuando se utiliza un pH extremo dado que estos pueden dañar la fibra.

Se debe incrementar o disminuir el pH de tal forma que se incremente la concentración de las especies neutras en la muestra para que se incremente la cantidad de analito extraído. Para la completa conversión de las especies ácidas a su forma neutra, el pH debe estar en al menos dos unidades debajo del pKa para determinado analito. Para los analitos básicos, el pH debe ser mayor que pK_a+2 . La optimización del pH debe incluir la adición de disolución buffer.³³

2.6.2.6 Fuerza iónica

Normalmente se añade a la muestra una sal con objeto de disminuir la solubilidad de los analitos en la misma y favorecer el paso de estos hacia la fibra. Este efecto de “*salting-out*”, afecta a cada compuesto de forma específica. Las sales más utilizadas en MEFS con este fin son el cloruro de sodio (NaCl), bicarbonato de sodio (NaHCO₃), carbonato de potasio (K₂CO₃) y el sulfato de amonio ((NH₄)₂SO₄). Sin embargo, el uso de altos contenidos salinos es más recomendable para HS dado que en inmersión una alta concentración de sales puede provocar la deposición de éstas sobre la fibra, dañándola y disminuyendo así la eficacia de la extracción con el tiempo.

2.6.2.7 Agitación

La agitación acelera la transferencia de los analitos hacia la fibra, sobre todo en HS. El tiempo de equilibrio disminuye al aumentar la velocidad de agitación, pero una agitación muy rápida puede provocar falta de reproducibilidad y de precisión e incluso no permitir que los compuestos queden retenidos. Generalmente se suele utilizar una agitación magnética, algunos autores han empleado también la agitación por ultrasonido,³⁸ pero en este caso hay que tener cuidado dado que el calentamiento producido podría degradar ciertos compuestos y además, si se sumerge directamente la fibra en la muestra sonicada podría desprenderse parte de la fase estacionaria por lo cual es preciso utilizar bajas frecuencias.³³

2.6.2.8 Temperatura

La temperatura tiene efectos contrapuestos sobre la extracción. Por un lado, un aumento de la misma provoca un incremento de los coeficientes de difusión de los analitos en la muestra, aumentando así la cantidad de analito extraído y disminuyendo el tiempo de extracción. Este efecto puede ser mayor cuando se opera en el modo HS puesto que al aumentar la temperatura aumenta la cantidad de analito (volátil) presente en el espacio en cabeza. Hay que tener en cuenta además, que si la muestra es acuosa, un incremento de la temperatura aumenta la cantidad de agua presente en el espacio en cabeza, interfiriendo ésta en la extracción. Se ha podido comprobar que una humedad relativa del 90% puede reducir la extracción en torno a un 10%.³⁹ . Por otro lado, un aumento de la temperatura favorece la desorción de los analitos, con lo que es preciso buscar un valor óptimo que la minimice. En principio, es recomendable calentar ligeramente la muestra y estudiar la influencia de la temperatura.⁴⁰

2.6.3 Estrategias de optimización

Todos los factores anteriores influyen sobre la extracción de los analitos haciendo necesaria una adecuada y cuidadosa estrategia de optimización. La optimización se lleva a cabo paso a paso, variando un solo factor y tomando como función la respuesta, es decir las áreas de pico de cada analito.

2.7 Formación de derivados en la fibra de MEFS

La formación de derivados puede llevarse a cabo en las fibras de MEFS. Un método utilizado consiste en la formación de derivados por adición del agente derivatizante a la propia matriz y la posterior extracción de los derivados de los analitos utilizando la fibra.⁴¹ También puede llevarse a cabo la formación de derivados sobre la fibra de MEFS: una vez completado el proceso de extracción; la fibra, con los analitos extraídos, se pone en contacto con el agente derivatizante.⁴² En este sentido, es recomendable que la formación de derivados se haga, si es posible, en el modo HS, para evitar posibles daños de la fibra. De la misma forma, también puede llevarse a cabo simultáneamente la extracción y la formación de derivados. En este caso, la fibra se sumerge durante un cierto tiempo en una disolución concentrada del agente derivatizante, de forma que quede recubierta con el mismo y la reacción para la formación de derivados se produce sobre la superficie de la fibra simultáneamente con la

extracción (no se trata de un proceso de equilibrio).⁴³ La formación de derivados también puede llevarse a cabo en el inyector del cromatógrafo a medida que los analitos y el agente derivatizante (extraído conjuntamente) son térmicamente desorbidos de la fibra, se produce la reacción de derivatización en el propio inyector a alta temperatura.⁴⁴ Hay que tener en cuenta que, en general, la formación de derivados supone el introducir un paso más en el pretratamiento de muestra y, en algunos casos, presentan una baja reproducibilidad y repetibilidad, lo que hace que muchas veces este tipo de procesos tiendan a evitarse. Además, encontrar un agente derivatizante apropiado y que a su vez pueda ser utilizado con las fibras en alguna de las tres formas anteriores no es fácil.

2.8 Cromatografía de Gases-Espectrometría de Masas, (CG-EM)

La técnica acoplada Cromatografía de Gases–Espectrometría de Masas es ampliamente usada para el análisis de mezclas complejas. En un sistema acoplado, la Cromatografía de Gases se emplea para separar los componentes de una mezcla basada en sus diferentes afinidades por la fase estacionaria en la columna y la Espectrometría de Masas se emplea no sólo para detectar y cuantificar las diferentes especies que eluyen de la columna sino que además provee información definitiva sobre su identidad, proporcionando el espectro de masas de cada uno de los analitos que contiene la mezcla.

La CG está limitada a muestras volátiles y no es adecuada para muestras termolábiles, es decir, deben ser térmicamente estables, con peso molecular relativamente bajo o deben ser derivatizadas antes de ser introducidas en el sistema cromatográfico.

La espectrometría de masas es utilizada para la confirmación de la identidad del pico cromatográfico, ya que una de las desventajas de la CG, es que no se puede confirmar la estructura o identidad de las señales cromatográficas (a no ser que se cuente con un estándar). Los tiempos de retención de los analitos están relacionados con el coeficiente de partición, este tiempo es característico pero no es único o específico de cada compuesto. Por lo tanto, los datos del cromatógrafo de gases por sí solos no se pueden emplear para identificar a los compuestos.⁴⁵

El equipo de CG-EM consta de un cromatógrafo de gases con un inyector split/splitless, una columna capilar, una cámara de ionización y un analizador másico.

La muestra que contiene a los analitos de interés, es introducida en el inyector del cromatógrafo de gases para su análisis por CG-EM. El efluente que sale de la columna del CG es ionizado y fragmentado por un bombardeo de electrones en la cámara de ionización (70 eV), los iones son acelerados y dirigidos hacia el analizador másico, en donde el analizador permite separar a los fragmentos según su relación masa/carga (m/z).⁴⁶

Esta técnica es muy sensible ya que alcanza límites de detección del orden de picogramos (pg). Para los sistemas acoplados se cuenta con diferentes tipos de ionización y modos de análisis; barrido total de iones (full SCAN, por sus siglas en inglés) y monitoreo selectivo de iones (SIM, por sus siglas en inglés). La selectividad y sensibilidad se pueden mejorar a través del uso de técnicas de ionización química selectiva y técnicas de monitoreo selectivo de iones.⁴⁷

El espectro de masas obtenido es generalmente característico del analito. El perfil de iones en un espectro de masas resulta de la fragmentación de una molécula la cual la caracteriza y la diferencia de otras moléculas y de otros grupos de compuestos. Cada familia de compuestos exhibe patrones de fragmentación característicos en sus espectros de masas, esta información es útil en la propuesta de su identidad.

La identificación de los compuestos individuales es usualmente alcanzada a través de la comparación de un tiempo de retención relacionado con un estándar conocido y analizando el espectro de masas obtenido experimentalmente. La cuantificación es usualmente obtenida relacionando la respuesta del ión seleccionado de la muestra con aquella de un estándar de concentración conocida. La técnica se considera madura, robusta y adecuada para una amplia variedad de aplicaciones.⁴⁵

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo General

Desarrollar y optimizar un procedimiento para la determinación simultánea en agua residual de 5 compuestos, catalogados dentro de los productos farmacéuticos y de cuidado personal (PPCP's): triclosán y clorofeno (desinfectantes), bisfenol A (disruptor endocrino) y naproxeno e Ibuprofeno (fármacos antiinflamatorios), utilizando Microextracción en Fase Sólida seguida de Cromatografía de Gases - Espectrometría de Masa (MEFS CG-EM).

3.2 Objetivo Particular

- Aplicar la técnica desarrollada para identificar y cuantificar PPCP's en aguas residuales provenientes de tres plantas de tratamiento de agua residual al sur de la Ciudad de México; Ciudad Universitaria, Coyoacán y Cerro de la Estrella.

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Debido a los bajos niveles de concentración de los PPCP's en las aguas residuales, se desarrolló una metodología analítica para la identificación y cuantificación de estos compuestos a niveles de trazas, en influentes y efluentes de las plantas de tratamiento de aguas residuales.

A continuación se mencionan los reactivos y materiales empleados en el desarrollo experimental.

4.1 Material

- Barra magnética de 10 mm x 3 mm.
- Jeringas Hamilton de vidrio de 10, 20, 50, 100, 250 y 500 μ L.
- Fibras: Polidimetilsiloxano/Divinilbenceno (PDMS/DVB, 65 μ m), Poliacrilato (PA, 85 μ m), Carboxen/Polidimetilsiloxano (CAR/PDMS, 75 μ m), Carbowax/Divinilbenceno (CW/DVB, 65 μ m), Carbowax/Divinilbenceno StableFlex (CW/DVB, 70 μ m), Polietilenglicol (PEG, 60 μ m). Las fibras fueron acondicionadas de acuerdo a las indicaciones del proveedor (Tabla 1).
- Soporte de la fibra para inyección manual (Supelco, Bellafonte, P.A., USA).
- Material de vidrio Pyrex: matraces aforados de 1, 2, 5, 10 y 25 mL y pipetas volumétricas de 1, 2, 3, 4 y 5 mL, vasos de precipitado de 10, 50 y 100 mL, embudo de filtración de tallo corto. Matraz Kitazato de 250 mL. Viales de vidrio (12 mL de capacidad) con tapón horadado de polipropileno y septa de teflón (politetrafluoretileno).
- Pipeta Pasteur de vidrio.
- Botellas de vidrio ámbar con capacidad de 1 L.
- Embudo Büchner de 2 cm de diámetro.
- Espátulas de metal.
- Papel filtro Whatman No. 1 (2 cm).
- Balanza Analítica Sartorius, modelo CP124S.
- Parrilla con agitador magnético Cole-Palmer, modelo 04644-Series.

4.1.1 Limpieza del material

Para evitar interferencia en los análisis de las muestras así como en la preparación de las curvas de calibración, se llevó a cabo un cuidadoso procedimiento de lavado del material utilizado, el cual consistió en lo siguiente:

- El material se colocó en un baño con jabón líquido, se lavó y se enjuagó con abundante agua, posteriormente se enjuagó con agua destilada.
- Se secó el material de vidrio (no volumétrico) a 100 °C, para su posterior almacenamiento en un lugar libre de polvo.

Antes de usar los viales en los que se llevó a cabo la MEFS, el material se enjuagó con metanol y acetona para eliminar posibles restos de materia orgánica.

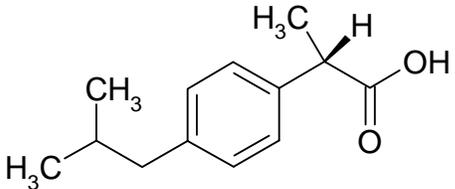
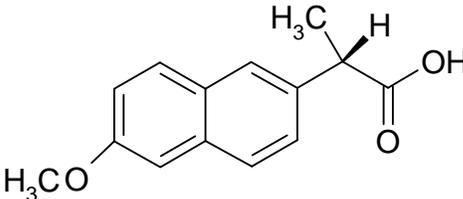
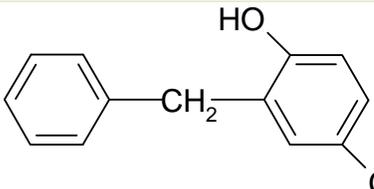
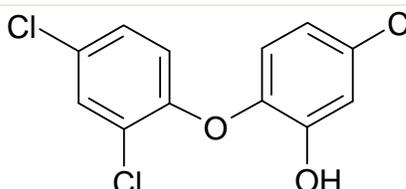
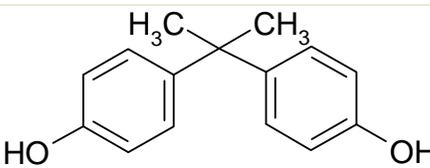
4.1.2 Reactivos

Alcohol metílico absoluto anhidro (99.9% de pureza), J.T. Baker, México, agua nanopure sometida a filtración en un sistema purificador y desionizador de agua nanopure (Barnstead Thermolyne, modelo 04747). Ácido clorhídrico 0.1N (solución volumétrica valorada), HYCEL, México.

4.1.3 Estándares

Se utilizaron los estándares de ibuprofeno (99% de pureza), naproxeno (98% de pureza), clorofeno (95% de pureza), bisfenol A (99% de pureza), Sigma-Aldrich, EUA e Irgasan (>97% de pureza) Fluka, Italia. La estructura de los PPCP's se presenta en la Tabla 3. Las características químicas de los compuestos cuantificados se detallan en el Anexo 7.1.

Tabla 3. Estándares utilizados en el desarrollo experimental

Nombre	Estructura	Iones diagnóstico (m/z)
Ibuprofeno Ácido (S)-(+)-isobutil- α metil-fenilacético		263, 320
Naproxeno Ácido (S)-(+)-6-metoxi- α -metil-naftalenacético		287, 344
Clorofeno 2-benzil -4-clorofenol		275, 332
Irgasan (Triclosan) 5-cloro-2-(2,4-diclorofenoxi)fenol		345, 347
Bisfenol A 4,4'-(1-metiletilidien)bisfenol		441, 456

Se prepararon por separado disoluciones estándar de cada compuesto de las siguientes concentraciones, ibuprofeno 22 $\mu\text{g/mL}$, naproxeno 24 $\mu\text{g/mL}$, triclosan 44 $\mu\text{g/mL}$, clorofeno 54 $\mu\text{g/mL}$ y bisfenol A 34 $\mu\text{g/mL}$ en metanol. Se almacenaron a 4 $^{\circ}\text{C}$, en viales color ámbar de vidrio con tapón y septa sellados con teflón para su posterior uso.

4.1.4 Muestras

Se analizaron 20 muestras provenientes de tres plantas de tratamiento de aguas residuales.

➤ Ciudad Universitaria

Se realizaron muestreos en la planta de tratamiento de aguas residuales de Ciudad Universitaria (Figura 4). Esta planta trata el agua residual de la UNAM, que por su carga orgánica y características en general es muy similar a la doméstica, aunque un poco más diluida, por lo que podemos decir que básicamente la planta realiza el tratamiento correspondiente a una planta de tipo municipal.

Esta Planta se puso en operación en 1982, siendo construida con tres objetivos:

1. Abastecer agua para el riego de las áreas verdes en Ciudad Universitaria.
2. Servir de apoyo a la investigación universitaria, brindando facilidades para el desarrollo de proyectos.
3. Servir de apoyo a la docencia

Por esta última razón, la planta fue planificada con un perfil didáctico, llevando 3 procesos biológicos diferentes (lodos activados, biodisco y filtro percolador) que funcionan en paralelo y teniendo accesibles todos los procesos para su observación.

En la Planta se tratan 25 L/s de agua. Esta se construyó en el punto más bajo de Ciudad Universitaria para que las aguas llegaran por gravedad a través de los drenajes. El agua llega a través de 3 colectores diferentes, 2 provienen de la ciudad universitaria correspondiendo a las siguientes zonas:

1. Agua de circuito escolar desde el estadio Olímpico.
2. Zona de Institutos, Escuela Nacional de Trabajo Social, Facultad de Contaduría y Administración, Zona deportiva, y Anexo de Ingeniería.
3. Colonia Copilco el Alto.



(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4. Planta de tratamiento de aguas residuales de Ciudad Universitaria, (a) entrada de la planta, (b) desarenador, (c) sistema de lodos activados, (d) sedimentador secundario

➤ Coyoacán

Se muestreó en la planta de tratamiento de aguas residuales Coyoacán (Figura 5), que forma parte del sistema de tratamiento y reuso de la Ciudad de México, esta planta se puso en operación en 1958, para dar tratamiento a las aguas residuales de origen doméstico y con ello producir un efluente útil en el llenado de canales recreativos de la zona sur del Distrito Federal, su capacidad es de 400 L/s, que son suministrados por parte del sistema de bombeo Aculco⁴⁸.

La planta de tratamiento se encuentra ubicada en el predio localizado en el número 66 de la calle Heroica Escuela Naval Militar, Colonia Paseos de Taxqueña, Delegación Coyoacán, México D.F.

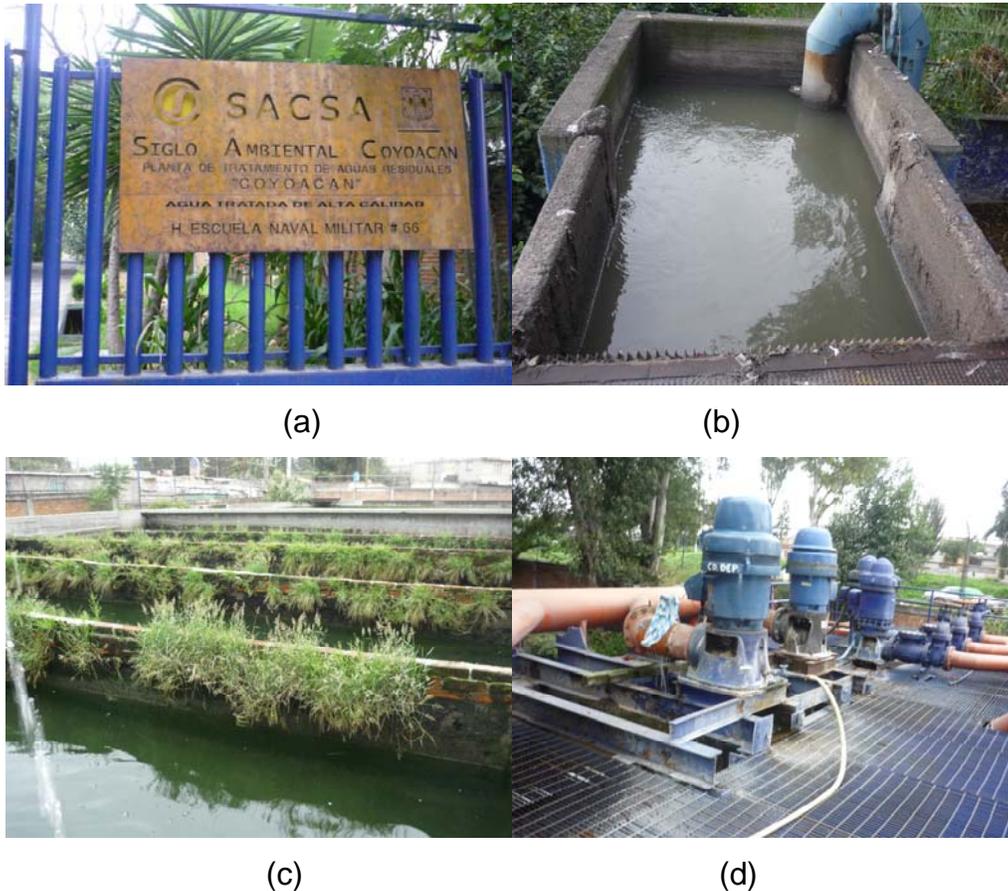


Figura 5. Planta de tratamiento del aguas residuales de Coyoacán, (a) entrada de la planta, (b) influente, (c) efluente, (d) carcamo de bombeo

La Planta de Tratamiento de Aguas Residuales cuenta con un proceso de tratamiento convencional de lodos activados, a nivel secundario con desinfección por medio de cloro (gas).⁴⁸

La distribución de agua tratada, se lleva a cabo a través del ramal Canal Nacional-Cuemanco del ramal Río Churubusco-Cineteca.⁴⁸

➤ **Cerro de la Estrella**

La planta Cerro de la Estrella (Figura 6), se ubica en Av. San Lorenzo núm. 312, Col. San Nicolás Tolentino, Delegación Iztapalapa, comenzó su operación en 1971, produciendo inicialmente un caudal a nivel secundario de 2 m^3 por segundo, desde 1994, su capacidad ha aumentado hasta 4 m^3 por segundo de agua a nivel terciario.⁴⁹

En un principio esta producción se usaba para riego agrícola en Tláhuac y Xochimilco, así como en canales para la zona turística. Después, los sectores comercial e industrial se integraron al uso de agua residual tratada. En la actualidad, esta planta da servicio también, a las zonas lacustres de Mixquic, Tláhuac y Xochimilco.⁴⁹

Las aguas residuales que recibe esta planta, provienen de la estación de bombeo Aculco en Iztacalco, corren por una tubería de 1.83 m de diámetro y una longitud de 8000 m.

El agua residual pasa por un proceso de decantación por gravedad, a través de un sistema de recolección de sólidos, un tanque de aeración, un sedimentador secundario, y en la fase terciaria, la circulación del agua pasa por medio de filtros empacados con grava, arena y antracita. Después de una última desinfección con cloro, pasará a un cárcamo de donde se bombea hasta los usuarios de este sistema.

De la producción total de agua el 56 % se emplea en el llenado de canales y lagos recreativos, y el riego agrícola de la zona chinampera de Mixquic, Tláhuac y Xochimilco, un 25 % para la recarga del acuífero; 8 % en el riego de áreas verdes y otro 8 % en el sector industrial, el restante 3 % se emplea en el sector comercial, en el lavado de trenes del STC-Metro y autos.⁴⁹



Figura 6. Planta de tratamiento del aguas residuales de Cerro de la Estrella, (a) entrada de la planta, (b) influente, (c) sedimentadotes, (d) efluente, (e) carcamo de bombeo.

4.1.4.1 Muestreo

- Planta de tratamiento de aguas residuales de Ciudad Universitaria

En esta planta se analizaron 4 muestras, debido a problemas de operación la planta no estaba en funciones y sólo se tomaron muestras del influente.

- Planta de tratamiento de aguas residuales Coyoacán

Se tomaron 8 muestras, 4 de influentes y 4 de efluentes. Durante el muestreo en esta planta se incrementó el flujo de entrada, por tanto, dos muestras fueron tomadas con una diferencia de cuatro días (tiempo total del proceso) y dos con una diferencia de dos días (tiempo total del proceso).

- Planta de tratamiento de aguas residuales Cerro de la Estrella

Se tomaron 8 muestras; 4 de influentes y 4 de efluentes, con una diferencia de doce horas (tiempo total del proceso).

4.1.4.1.1 Toma de muestra

En cada punto del muestreo se tomaron muestras simples por duplicado. Los muestreos de los influentes se realizaron por la mañana, para obtener muestras que representaran las condiciones reales del agua, pues al transcurrir el día el agua se ve afectada por las actividades humanas. El volumen de cada muestra fue de un litro, aun cuando se trabajó con volúmenes menores en el laboratorio, para tener datos representativos.

El procedimiento de muestreo se realizó de acuerdo al método 525.2 de la USEPA (1995)¹, con la diferencia de que no se agregó el conservador (para evitar posibles alteraciones de los resultados). El análisis se realizó el mismo día de la toma de muestra, salvo en el caso del efluente de la Planta de Cerro de la Estrella, pues la toma de muestra se realizaba en la tarde noche. Todas las muestras se mantuvieron en refrigeración (4 °C) hasta su análisis.

Procedimiento para la toma de muestra (Figura 7):

1. Se introdujo el muestreador a una profundidad de 30 cm, con ayuda de una cuerda.
2. Se destapó el frasco limpio y se vertió la muestra.
3. Se colocó la tapa en el frasco.
4. Se anotaron los datos de identidad (fecha, hora, número de muestra y punto de muestreo)

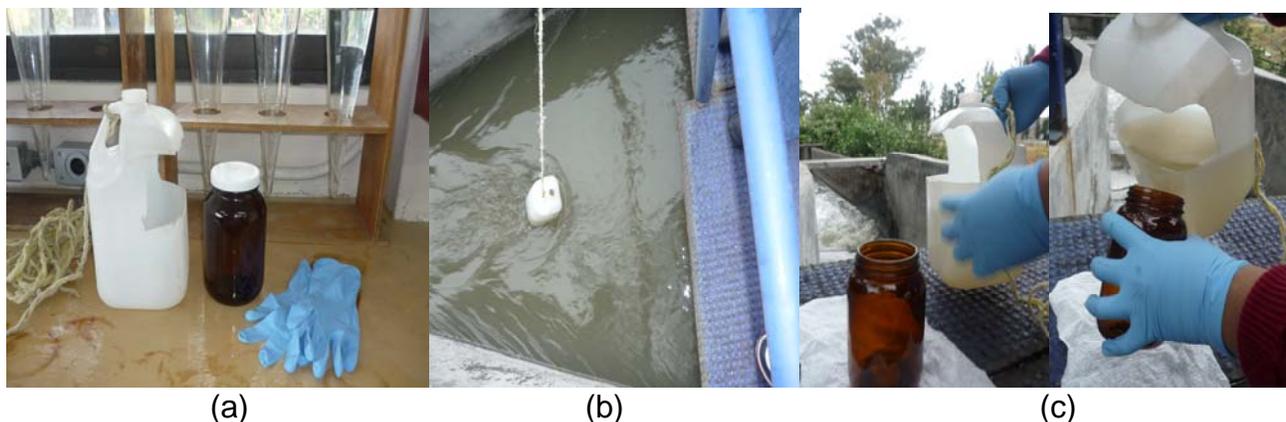


Figura 7. Procedimiento para toma de muestra: (a) material utilizado, (b) introducción del muestreador en la zona de muestreo, (c) verter la muestra en el frasco.

4.2 Análisis Cromatográfico

4.2.1 Condiciones Cromatográficas

Se utilizó un Cromatógrafo de Gases Agilent 6890N, con detector selectivo de Masas Agilent 5973, una columna capilar ZB-5 (30 m x 0.25 mm ID x 0.25 μ m FT). Inyector Split/Splitless. Programa de temperatura: 70 °C durante 2 min, rampa de temperatura de 10 °C/min hasta 300 °C durante 5 min. Flujo de He 1 mL/min, temperatura del inyector: 250 °C en modo splitless 1min, temperatura de la línea de transferencia: 280°C, temperatura de la fuente de ionización: 230 °C. Impacto electrónico a 70 eV. Detección en modo barrido total del espectro (SCAN) de 50 a 550 m/z para la identificación de los analitos. En modo monitoreo selectivo de iones (SIM) para la cuantificación, se utilizaron los grupos de iones diagnóstico mencionados en la Tabla 3.

4.2.2. Identificación de PPCP's

Para la identificación de los PPCP's, se obtuvieron los tiempos de retención de los estándares en solución. Debido a que los compuestos derivados de los analitos no fueron encontrados en la base de datos de la Biblioteca de Espectros de Masas del NIST (The NIST Mass Spectral Search Program for the NIST/EPA/NIH Mass Spectra Library versión 2.0 build 19 Nov. 2000), fue necesario llevar a cabo la identificación de éstos mediante la inyección en solución de los estándares previamente sometidos al proceso de silanización siguiente.

Se tomaron 2 mL de la disolución estándar del analito, se evaporó a sequedad en flujo de nitrógeno, se adicionaron 100 µL del agente silanizante (MTBSTFA), se colocó en la estufa a 60 °C durante 30 min, posteriormente se inyectó en el CG-EM, obteniendo el cromatograma correspondiente y el espectro de masas, se realizó el mismo procedimiento para cada PPCP. Se realizó el mismo procedimiento para una mezcla estándar de los PPCP's.

4.2.3 Cuantificación de los PPCP's

El análisis cuantitativo, se realizó utilizando el modo SIM con los grupos de iones diagnóstico de la Tabla 3. La cuantificación se realizó utilizando la curva de calibración absoluta de cada compuesto (Anexo 7.2).

4.3 Microextracción en Fase Sólida (MEFS)

Para iniciar el desarrollo del método analítico primero se realizó la optimización de la MEFS de los PPCP's en agua, para lo cual se empleó una mezcla de estándares de PPCP's. Para el análisis por CG-EM se llevó a cabo la silanización en la fibra de MEFS al ser expuesta al agente derivatizante en modo Head-Space.

4.3.1 Optimización de los parámetros para la MEFS

La cantidad de analitos que pueden extraerse por MEFS, es determinada por la constante de equilibrio del analito entre la fase acuosa y la fase polimérica de la fibra. Para optimizar la extracción de los analitos sobre la fibra, es necesario considerar diversos factores que influyen en estos equilibrios. Estos factores son; el tipo de fibra, el pH, la fuerza iónica de la disolución, la temperatura de extracción, la agitación y el tiempo de extracción.

4.3.1.1 Selección de Fibra

En este trabajo se evaluaron, cuatro fibras de diferente polaridad: Carboxen/Polidimetilsiloxano (CAR/PDMS), Polidimetilsiloxano-Divinilbenceno (PDMS/DVB), Poliacrilato (PA) y Carbowax/Divinilbenceno (CW/DVB). Previo a cada extracción se realizó un blanco de fibra, exponiendo la fibra en el inyector durante 10 min.

La extracción se realizó transfiriendo al vial la mezcla de los analitos, con agitación a 1200 rpm durante 5 min para mantener un estado de equilibrio. Posteriormente se colocó la fibra en inmersión en la disolución junto al vórtice que se forma en la disolución durante 30 min. Inmediatamente después se retiró la fibra y se realizó la silanización, colocando la fibra en el Head-Space de un vial de 4 mL, que contenía 100 µL de MTBSTFA. Posteriormente se retiró la fibra y se desorbió en el inyector del cromatógrafo de gases durante 1 min. Después de la desorción se realizó un segundo análisis cromatográfico para evaluar la cantidad de analito no desorbido. Se estableció que se mantendría la fibra 10 min en el inyector para tenerla lista para un siguiente análisis.

4.3.1.2 Perfil de tiempo de extracción

De acuerdo a los resultados de selección de la fibra (inciso 4.3.1.1), se determinó el perfil de tiempo de extracción utilizando la fibra CW/DVB, se realizó la extracción a temperatura ambiente durante 10, 20, 30, 40, 50 y 60 min.

4.3.1.3 Temperatura de extracción

De acuerdo a los resultados obtenidos en el punto anterior, se trabajó con la fibra CW/DVB, con un tiempo de extracción de 30 minutos, evaluando la extracción a 25, 30, 40 y 50 °C.

4.3.1.4 Tiempo de silanización

Se determinó el tiempo de silanización utilizando la fibra CW/DVB con extracción a temperatura ambiente por 30 min. Se evaluaron tiempos de silanización de: 5, 10, 15, 30 y 60 min.

4.3.1.5 Fuerza iónica

Para estudiar el efecto que tiene la adición de sal en la eficiencia de la extracción al disminuir la solubilidad de los analitos en la disolución y favorecer el paso de éstos hacia la fibra, se empleó cloruro de sodio (NaCl). Se utilizó la fibra CW/DVB con extracción a temperatura ambiente por 30 min y tiempo de silanización de 30 min. Se realizaron extracciones con la adición de 0.08 g, 0.44 g, 0.9 g, 1.34 g y 1.786 g de NaCl equivalente a 5%, 25%, 50%, 75% y saturación de sal respectivamente.

4.3.1.6 pH

Para evaluar la influencia del pH de la disolución en la extracción, se utilizó la fibra CW/DVB con extracción a temperatura ambiente por 30 min, adición de 50 % de NaCl y tiempo de silanización de 30 min. Los pH's estudiados fueron: 2.0, 3.0, 4.0, 5.5, 7.0, 8.0 y 9.0.

4.4 Procedimiento seleccionado para la MEFS

Una vez optimizada la metodología de extracción fue necesario realizar una nueva elección de la fibra, debido a que la fibra de CW/DVB que se había venido utilizando fue descontinuada. Se comparó la extracción con cuatro fibras de semejante polaridad; Poliacrilato (PA) Carbowax/ Divinilbenceno (CW/DVB), Carbowax/ Divinilbenceno (CW/DVB) StableFlex y Carbowax/Polietilenglicol (PEG). De acuerdo con los resultados, se eligió llevar a cabo la extracción con la fibra PEG.

El procedimiento seleccionado para realizar la MEFS fue: fibra PEG, disolución a pH 3, adición de 50 % de NaCl, agitación a 1200 rpm, extracción a 25 °C, durante 30 min y 30 min de silanización.

4.4.1 Linealidad

Una vez optimizada la técnica de MEFS, se prepararon curvas de calibración absolutas de cada PPCP en buffer pH=3, en el intervalo de concentraciones mencionadas en la Tabla 4.

Tabla 4. Linealidad del método

PPCP	Intervalo de concentración (ng/mL)	Número de puntos para cada curva
Ibuprofeno	0.001-0.12 0.1-3.0	7
Naproxeno	0.05-1.5 0.05-0.65 0.8-5.0	7
Clorofeno	0.001-0.06 1.0-15.0 15.0-90.0	7
Triclosan	0.004-0.140 0.1-3.0 5.0-10.0	7
Bisfenol A	0.001-0.05 0.05-1.0 1.5-4.0	7

4.4.2 Precisión

Para calcular la precisión se preparó una disolución de estándares con las siguientes concentraciones; ibuprofeno 13.74 pg/mL, naproxeno 206.99 pg/mL clorofeno 6.18 pg/mL triclosan 63.74 pg/mL y bisfenol A 37.11 pg/mL, de esta disolución se realizaron 3 extracciones independientes por el método propuesto por MEFS, de acuerdo al procedimiento del inciso 4.4. Con los resultados obtenidos se calculó la desviación estándar (D.E.) y el coeficiente de variación (C.V.). Se calcularon los límites de detección (LD = 2 D.E.) y cuantificación (LQ = 10 D.E.).⁵⁰

Análisis de PPCP's por MEFS-CG-EM en muestras de aguas residuales

Las muestras recolectadas tanto de los influentes como de los efluentes, se filtraron al vacío en un embudo Büchner, con papel filtro Whatman No. 1. Se les ajustó el pH=3, adicionando HCl 0.1 N. Posteriormente se tomaron 5 mL de la muestra, se colocó el agitador magnético (10 mm x 3 mm), se adicionó 50 % de NaCl y el sistema se selló con teflón, se colocó en la parrilla de agitación manteniendo la muestra a 25 °C y agitación de 1200 rpm. El análisis de las muestras se realizó por triplicado. El procedimiento se muestra en la Figura 8.

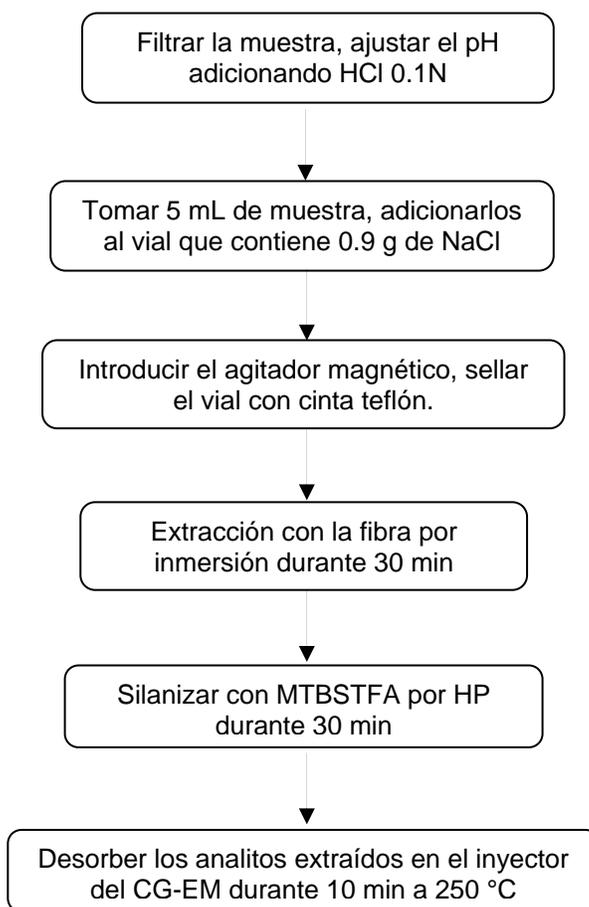


Figura 8. Esquema analítico para el análisis por MEFS-CG-EM de muestras de agua

5. RESULTADOS

5.1 Identificación de PPCP's por CG-EM

Previo a la optimización de la MEFS se realizó la identificación de los derivados de PPCP's con MTBSTFA seguida de CG-EM. La Figura 9 muestra el cromatograma de la inyección en solución de una mezcla estándar derivada de ibuprofeno, clorofeno, naproxeno, triclosán y bisfenol A, en donde se observan los picos correspondientes a los PPCP's analizados con buena resolución y eficiencia.

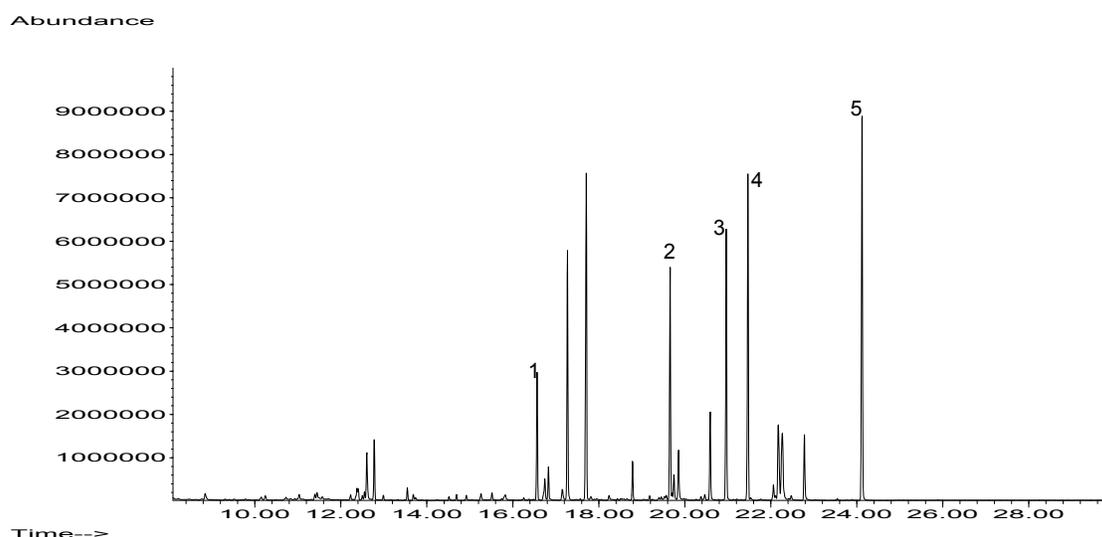


Figura 9. Cromatograma Iónico Total de mezcla estándar de PPCP's *t*-BDMS derivados. (1) *t*-BDMS ibuprofeno, (2) *t*-BDMS clorofeno, (3) *t*-BDMS naproxeno, (4) *t*-BDMS triclosán, (5) *bis*-BDMS bisfenol A.

La Figura 10 muestra el espectro de masas del derivado del ibuprofeno (pico 1). El espectro presenta un patrón de fragmentación sencillo teniendo un pico base muy abundante. El ion molecular a m/z 320 presenta una abundancia pequeña con respecto al pico base del espectro a m/z 263 que corresponde a la pérdida del *ter*butilo (m/z $[M-57]^+$). El fragmento a m/z 305, se debe a la pérdida de un metilo (m/z $[M-15]^+$).

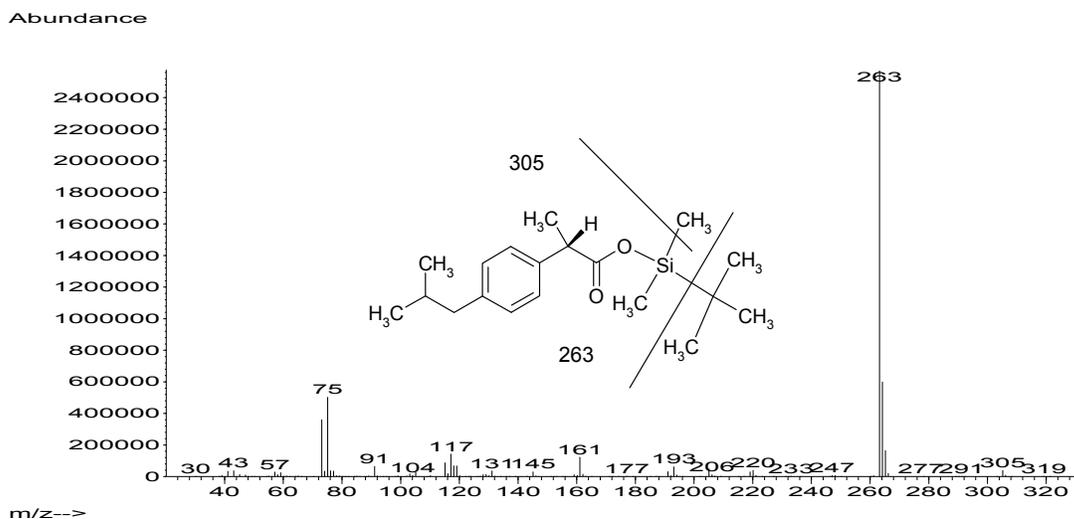


Figura 10. Espectro de masas del ibuprofeno terbutildimetilsililado.

La Figura 11 muestra el espectro de masas del derivado del clorofeno (pico 2). El espectro presenta un patrón de fragmentación sencillo teniendo el ion molecular a m/z 332, al tratarse de un compuesto que contiene un cloro se observa la isotopía característica; el pico a m/z 334 $[M+2]^+$ en relación 1:3 con respecto al M^+ , debido a las abundancias relativas de 75.53 % y 24.47% para los isótopos ^{35}Cl y ^{37}Cl , respectivamente. El pico base del espectro a m/z 275 corresponde a la pérdida del terbutilo (m/z $[M-57]^+$) y el fragmento a m/z 277, corresponde a la pérdida del terbutilo con la presencia de ^{37}Cl .

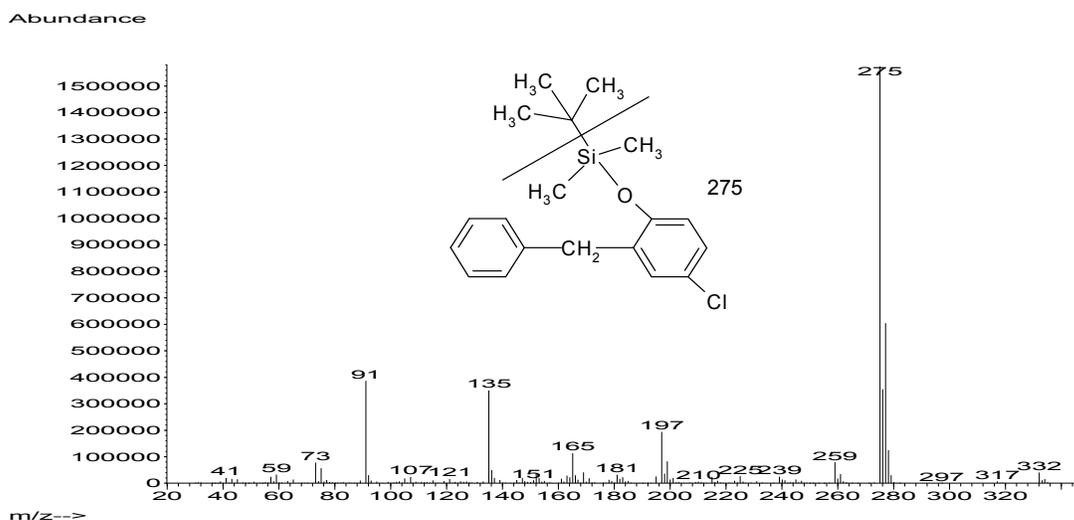


Figura 11. Espectro de masas del clorofeno terbutildimetilsililado.

El espectro de masas del derivado del naproxeno (pico 3) se muestra en la Figura 12. El espectro presenta pocos iones abundantes observando el ion molecular a una relación m/z de 344, el pico base a m/z 287 el cual corresponde a la pérdida del terbutilo (m/z $[M-57]^+$). El fragmento a m/z 185 corresponde a la pérdida 159 uma ($[M-159]^+$). Cabe señalar que el espectro obtenido es similar al informado en el trabajo de I. Rodríguez y colaboradores⁵¹.

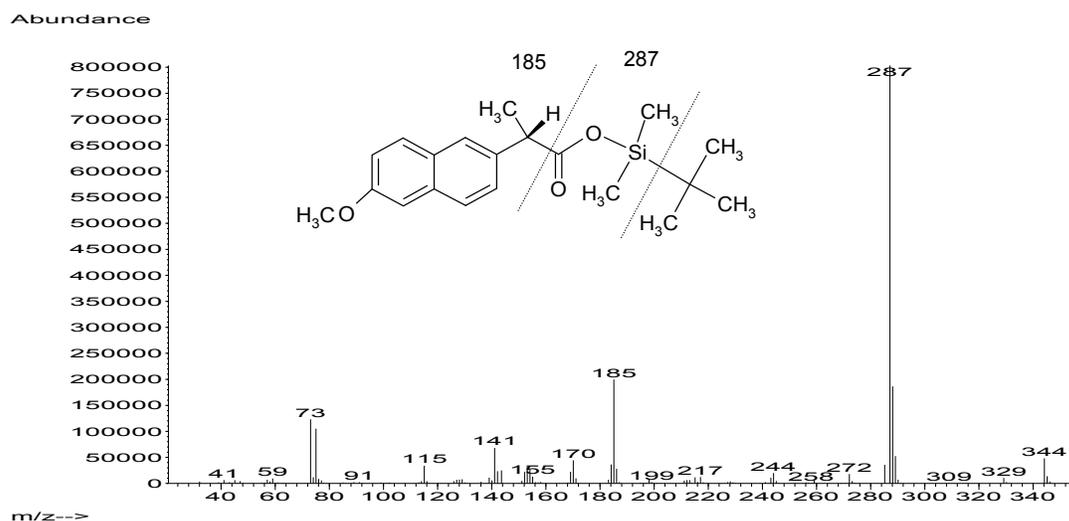


Figura 12. Espectro de masas del naproxeno terbutildimetilsililado.

En la Figura 13 se observa el espectro de masas del triclosán derivado (pico 4) con un patrón de fragmentación sencillo, el ion molecular a m/z 402 presenta una abundancia pequeña con respecto al resto del espectro. El pico a m/z 345 corresponde a la pérdida del terbutilo (m/z $[M-57]^+$); al tratarse de un compuesto que contiene tres cloros observamos la isotopía característica el $[M-57]^+$ con una abundancia de 27, en $[[M-57]+2]^+$ (m/z 347) de abundancia 27, en $[[M-57]+4]^+$ (m/z 349) de abundancia 9 y en $[[M-57]+6]^+$ (m/z 351) de abundancia 1.

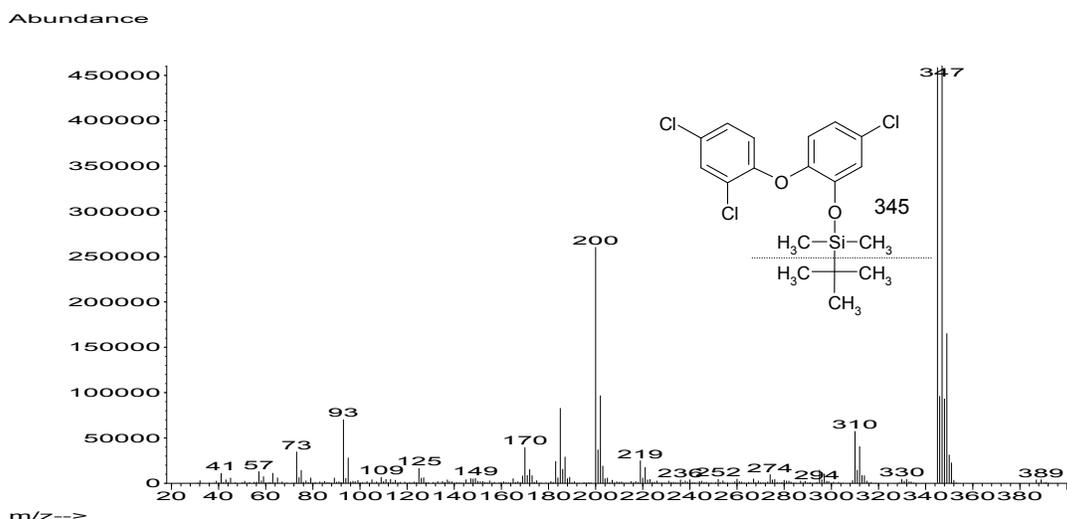


Figura 13. Espectro de masas del triclosán terbutildimetilsililado.

En la Figura 14 se observa el espectro de masas del bisfenol A derivado (pico 5), donde los dos protones de los dos OH han sido sustituidos por el grupo t-BDMS (la derivatización tiene que ser completa de otra manera sólo se derivatiza el protón de un OH formando el t-BDMS derivado). Se observa el ion molecular a m/z 456, el pico base del espectro en m/z 441, se debe a la pérdida de un metilo (m/z $[M-15]^+$), mientras que el fragmento a m/z 207, corresponde a la fragmentación en la unión del carbono cuaternario con el anillo aromático (m/z $[M-249]^+$).

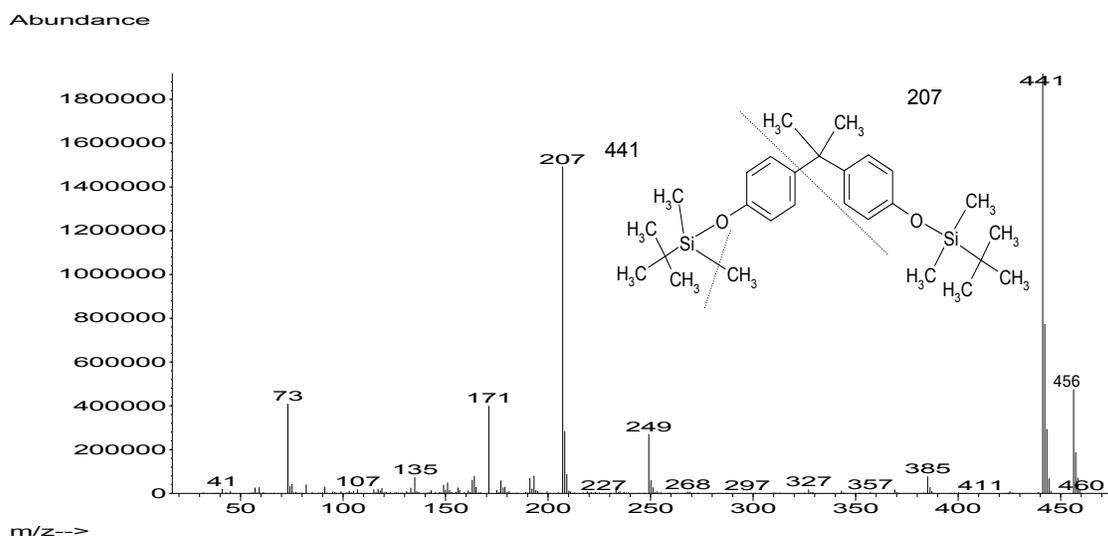


Figura 14. Espectro de masas del bisfenol A terbutildimetilsililado.

5.2 Optimización de la MEFS

Para llevar a cabo una extracción eficiente por MEFS, fue necesario realizar la optimización de los parámetros para posteriormente proceder con el análisis de las muestras.

Se estableció un tiempo de equilibrio entre la muestra y la disolución de 5 min con una agitación de 1200 rpm, con esta velocidad de agitación se forma un vórtice adecuado para poder mantener la fibra en inmersión.

La optimización del método de extracción de los PPCP's se llevó a cabo de acuerdo a la siguiente metodología, en la cual se utilizó una mezcla de estándares de PPCP's. Colocar en un vial de 12 mL con tapón horadado y septum de teflón 5 mL de la mezcla de los analitos, colocar un agitador magnético, sellar con teflón, y mantener en agitación a 1200 rpm durante 5 min a temperatura ambiente. Posteriormente, colocar la fibra en inmersión en la disolución junto al vórtice que se forma y realizar la extracción. Inmediatamente después retirar la fibra y realizar la derivatización, colocando la fibra en el Head-Space del vial que contiene 100 μ L de MTBSTFA. Por último desorber la fibra en el inyector del cromatógrafo.

5.2.1 Selección de Fibra

Se evaluaron cuatro fibras de diferente polaridad; CAR/PDMS PDMS/DVB, PA y CW/DVB para comparar la capacidad de extracción de los analitos en cada una de ellas. La Figura 15 muestra el área de los picos de ibuprofeno, clorofeno, naproxeno, triclosán y bisfenol A después de la extracción con cada una de las fibras estudiadas.

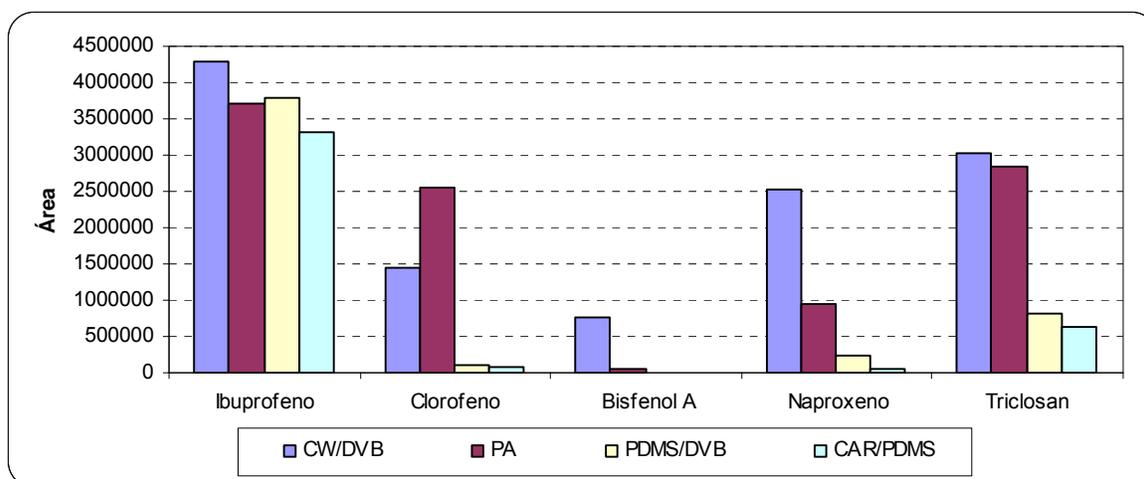


Figura 15. Selección de la fibra para el análisis de PPCP's en agua.

En esta figura se observa, que los analitos estudiados al presentar una tendencia polar, son extraídos con las fibras de tendencia polar como son CW/DVB, PA y PDMS/DVB. Al comparar la extracción de los analitos se observa que la fibra de CW/DVB extrajo mayor cantidad de éstos a excepción del clorofeno probablemente debido a la polaridad de la fibra y a los grupos funcionales polares que posee, tanto el anillo aromático, como los OH. Es importante hacer notar que las fibras duales como la CW/DVB y la PDMS/DVB incrementan la capacidad de extracción de los analitos sobre la fibra debido al efecto sinérgico de adsorción y distribución dentro de la fase estacionaria, obteniendo mayor sensibilidad. Se descarta el uso de las fibras PDMS/DVB, CAR/PDMS, por la baja extracción de los analitos y porque el bisfenol A, no es extraído con estas fibras. La fibra CAR/PDMS por ser una fibra de baja polaridad, presenta una menor extracción para todos los casos. A pesar de que la fibra PDMS/DVB, es una fibra de polaridad semejante a la de PA, extrae en menor cantidad al clorofeno, naproxeno y triclosán. En el caso del ibuprofeno la extracción es mayor con PDMS/DVB que con PA. La fibra de PA extrae a los cinco analitos, inclusive, extrae al clorofeno en mayor medida que las otras tres fibras, pero tiene el problema de que el bisfenol A, lo extrae en muy poca cantidad. Por lo tanto se eligió trabajar con la fibra CW/DVB que extrae a los PPCP's en mayor cantidad.

5.2.2 Perfil de tiempo de extracción

Se evaluó el perfil de tiempo de extracción con la fibra CW/DVB a 25 °C. La Figura 16 muestra la extracción de los PPCP's en diferentes tiempos de extracción.

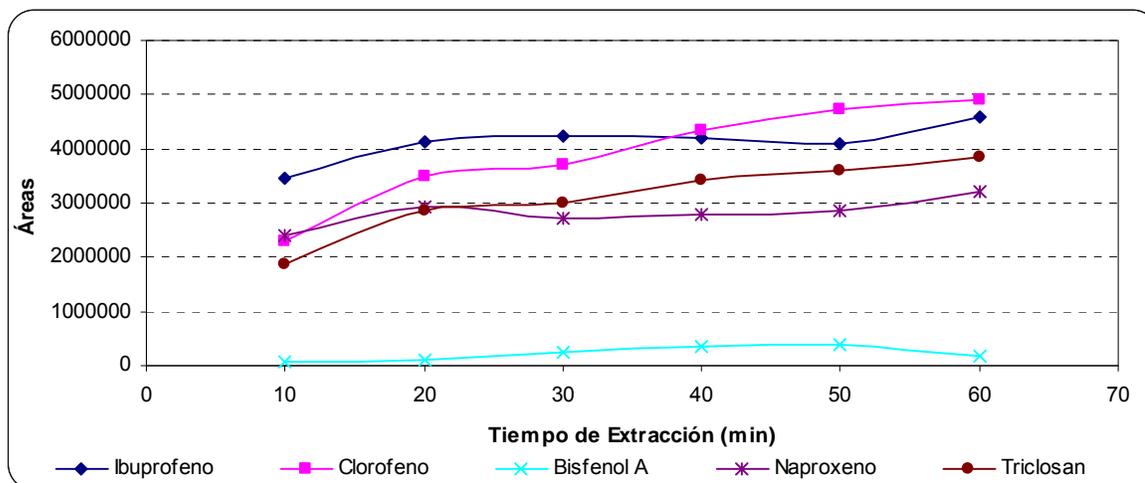


Figura 16. Perfil de Tiempo de Extracción de ibuprofeno, clorofeno, bisfenol A, naproxeno y triclosán.

En la Figura 16 se observa en general que al incrementar el tiempo de extracción se incrementa la concentración de PPCP's extraídos. El ibuprofeno presenta un incremento en la extracción a los 20 min, posteriormente disminuye ligeramente su extracción a los 50 min, incrementándose nuevamente a los 60 min. Se incrementa la extracción de naproxeno entre los 10 y 20 min, manteniéndose constante entre los 20 y 50 min, hasta que alcanza un máximo a los 60 min. El bisfenol A presenta su máximo de extracción entre los 40 y 50 min posteriormente disminuye la cantidad de analito extraído. En el caso de clorofeno se observa que al aumentar el tiempo de extracción se incrementa la cantidad de analito extraído.

Cuando se tienen analitos tan diferentes es difícil que se encuentre un solo tiempo de equilibrio, ya que no es posible establecer un tiempo único en el que todos lleguen al equilibrio. Al llegar la extracción al máximo (tiempo de equilibrio) ya no se extrae más analito, pero no es necesario trabajar con tiempos muy largos siendo posible trabajar en condiciones de no equilibrio, en cuyo caso se debe controlar rigurosamente el tiempo de extracción, dado que pequeñas variaciones en el mismo pueden provocar variaciones importantes en el

porcentaje de analito extraído. Por lo anterior se eligió trabajar con un tiempo de extracción de 30 min.

5.2.3 Temperatura de extracción

De acuerdo a los resultados obtenidos del tiempo de extracción, se eligió trabajar con la fibra de CW/DVB, con un tiempo de extracción de 30 minutos. La Figura 17 muestra el perfil de extracción de ibuprofeno, clorofeno, bisfenol A, naproxeno y triclosán en función de la temperatura.

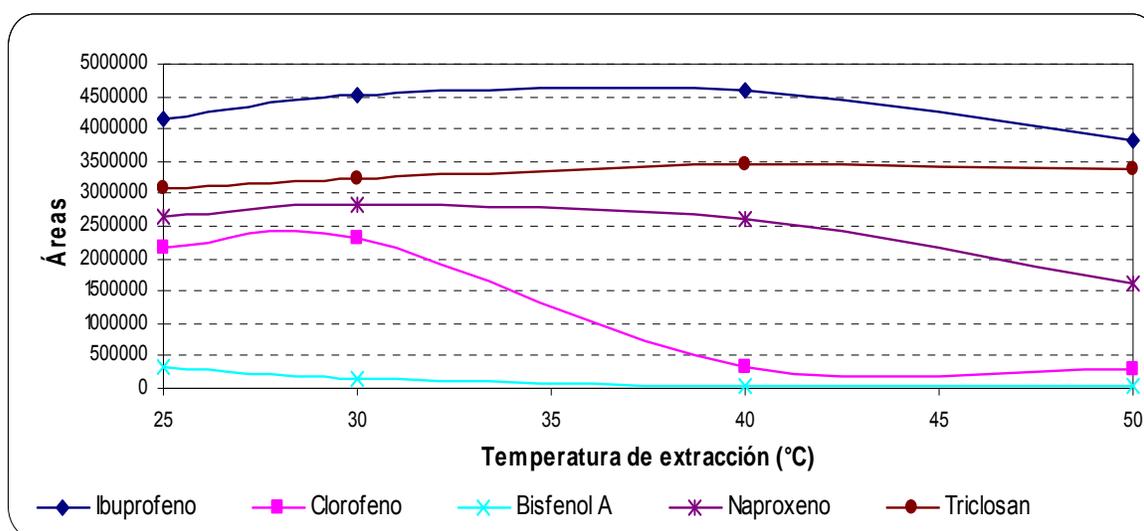


Figura 17. Efecto de la temperatura en la extracción de ibuprofeno, clorofeno, bisfenol A, naproxeno, triclosán.

En la figura anterior se observa que al incrementar la temperatura se incrementa la extracción del ibuprofeno, clorofeno, naproxeno y triclosán, no así para el caso del bisfenol A y del clorofeno. Para el ibuprofeno y triclosán conforme se incrementa la temperatura se incrementa la extracción y ambos alcanzan su máximo de extracción a 40 °C. En el caso del clorofeno se presenta la máxima extracción entre los 25 y 30 °C, después de esta temperatura disminuye abruptamente la cantidad extraída (diez ordenes de magnitud). Para el naproxeno es a los 30 °C cuando alcanza su máximo de extracción, después de esa temperatura disminuye su extracción. El bisfenol A, al incrementar la temperatura disminuye su extracción. Con base en los resultados obtenidos en la evaluación de la temperatura de extracción se eligió realizar la extracción a temperatura ambiente (≈ 25 °C).

5.2.4 Tiempo de silanización

La Figura 18 muestra la extracción de PPCP's en diferentes tiempos de derivatización. En esta figura se observa que al incrementar el tiempo de exposición de la fibra al agente derivatizante se incrementa la cantidad de analito derivado, y por tanto se tiene una mayor respuesta. Se logra prácticamente una total derivatización a partir de los 30 minutos para todos los compuestos en estudio, por lo que se seleccionó el tiempo de derivatización de 30 min.

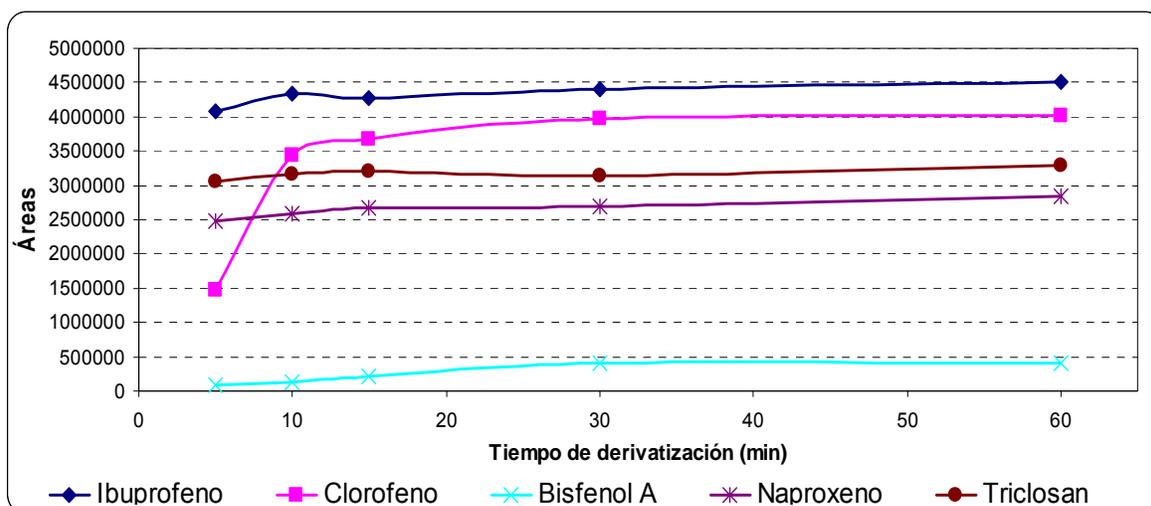


Figura 18. Efecto del tiempo de derivatización del ibuprofeno, clorofeno, bisfenol A, naproxeno, triclosán.

5.2.5 Efecto de la fuerza iónica

Para determinar el efecto de la adición de sal en la extracción se utilizó la fibra CW/DVB con extracción a temperatura ambiente por 30 min y tiempo de derivatización de 30 min. La Figura 19 muestra la extracción de los PPCP's con diferentes adiciones de sal. Como se observa se presenta una diferencia significativa en la extracción cuando se tiene un 50 % de de NaCl necesaria para alcanzar la saturación de la solución.

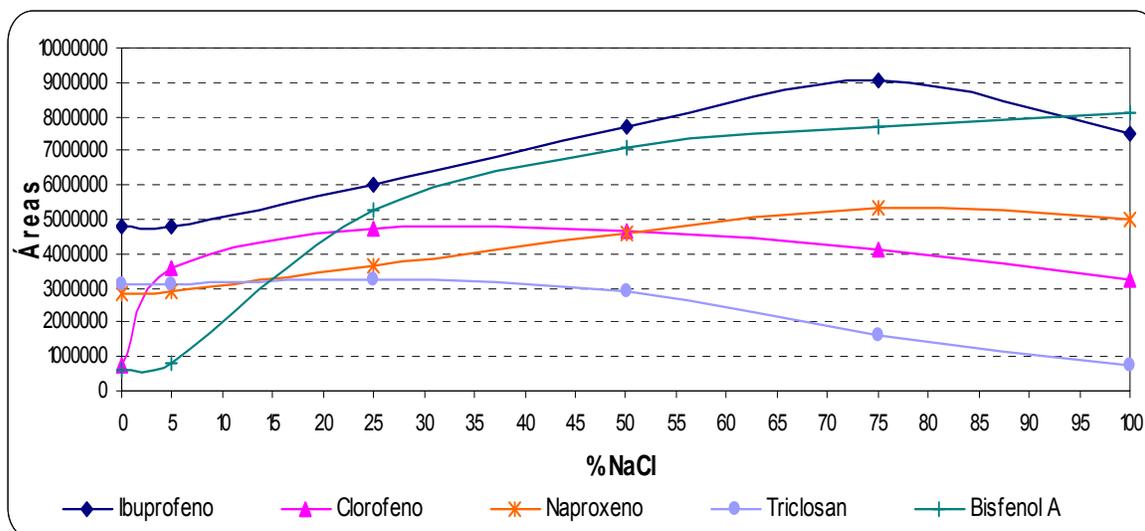


Figura 19. Efecto de la fuerza iónica en la extracción de ibuprofeno, clorofeno, bisfenol A, naproxeno, triclosán.

La extracción de ibuprofeno y naproxeno, alcanza su máximo con 75 % de NaCl, mientras que el clorofeno y triclosán alcanzan su máximo de extracción con 25 % de NaCl, para ambos compuestos no disminuye considerablemente la eficiencia de la extracción con la adición de 50 % de NaCl. En el caso del bisfenol A al incrementar la cantidad de NaCl, se incrementa significativamente la cantidad de analito extraído, alcanzando su máximo con la solución saturada de NaCl.

Al adicionar NaCl a la solución, se incrementa la fuerza iónica lo que provoca la disminución en la solubilidad de los analitos en disolución, favoreciendo el paso de los analitos hacia la fibra. Debido a que no es posible establecer una cantidad de sal adicionada en la que todos los analitos presenten un máximo en su extracción, se decidió utilizar 50 % de NaCl, que presenta un medio en el que no se extrae el máximo de todos pero se considera un punto intermedio.

5.2.6 Efecto del pH

De acuerdo a los resultados obtenidos, para evaluar el efecto que tiene el pH de la disolución en la cantidad de analito extraído, se utilizó la fibra de CW/DVB con la adición de 50 % de NaCl, a temperatura ambiente por 30 min con un tiempo de derivatización de 30 min. La Figura 20 muestra el perfil de extracción de los PPCP's en función del pH de la disolución.

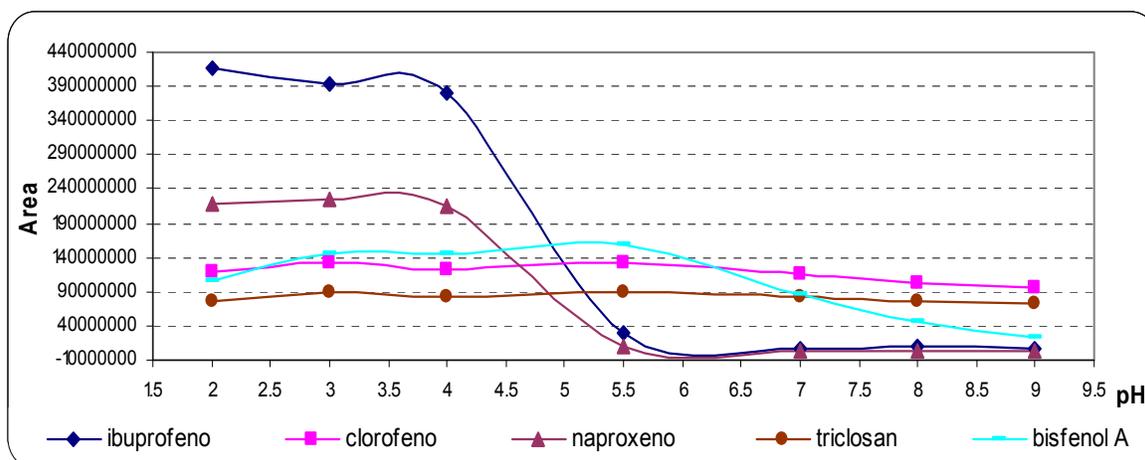


Figura 20. Extracción de PPCP's en función del pH.

En la Figura 20 se observa que la mayor extracción se realiza a valores de pH ácido, los PPCP's que se analizan presentan un grupo hidroxilo, y para poder ser extraídos de manera adecuada, deben estar en su forma neutra para que de esta manera tengan una mayor afinidad por el recubrimiento de la fibra. Para explicar adecuadamente la extracción en función del pH se debe tener en cuenta que los compuestos presentan propiedades ácido-base (Tabla 5). En base a su pKa, el cambio en el pH modifica la estructura, teniendo a la especie protonada o desprotonada del grupo hidroxilo. En la Tabla 5 se muestran los valores de pKa y los equilibrios ácido-base correspondientes para cada uno de los PPCP's.

Tabla 5. Valores de pKa y equilibrios ácido-base de PPCP's

Compuesto	pKa	Equilibrios ácido-base
Ibuprofeno	*4.41±0.10	
Naproxeno	*4.84±0.30	
Triclosán	*7.80±0.35	
Bisfenol A	*9.73±0.15	
Clorofeno	*9.81±0.43	

*calculados usando Advanced Chemistry Development (ACD/Labs), software V8.14 Solaris, 2008

De acuerdo al intervalo de pH evaluado, a pH menores de 4.31 los cinco compuestos están en su forma protonada, a pH=7 el triclosán, bisfenol A y clorofeno están en su forma ácida, mientras que el ibuprofeno y el naproxeno están en su forma desprotonada. A pH mayor de 10.24 las especies predominantes son las que presentan desprotonación del fenol. Por tanto si se trabaja a pH=3 se tienen todas las especies en su forma molecular, de esta manera tendrán una mayor afinidad por la fibra, lo cual explica que a este pH se tenga la máxima cantidad de analitos extraídos (Figura 20). Para asegurar que una especie ácida este totalmente protonada, es necesario trabajar a pH dos unidades menor a su pKa, por ello se observa en la figura anterior que el ibuprofeno alcanza su mayor extracción a pH=2.

Los equilibrios ácido-base establecidos en la Tabla 5, de acuerdo a los valores de pKa y a los pH evaluados explican el perfil de extracción de los PPCP's, en el cual se observa que a pH menores a 4 se tiene la máxima cantidad de analito extraído.

En el estudio que reportan Chia-Min Chang y colaboradores⁴ para la extracción del bisfenol A en función del pH, menciona que en el intervalo de pH que evaluaron de 3 a 11, la extracción no se ve afectada por el incremento del pH. Sin embargo, en nuestro estudio, la extracción del bisfenol A si se ve afectado por la variación del pH. En la Figura 20 se observa que a pH mayores de 5.5 la extracción de bisfenol A disminuye, esta disminución se puede explicar en base al valor de pKa (Tabla 5), pues para valores de pH menores en dos unidades de su pKa se tendrá a la especie protonada en 99% respecto a la desprotonada, es decir a pH menor a 7.6 predomina el bisfenol A, pero conforme se incrementa el valor de pH y se acerca al valor de su pKa se tiene a la especie desprotonada, quien es menos afín a la fibra, teniendo así una disminución del analito en la extracción. Por lo tanto, al efectuarse la mayor extracción a pH ácido se seleccionó trabajar a pH=3, para no trabajar en el límite de pH y así evitar el deterioro de la fibra.

5.2.1.1 Fibra de Polietilenglicol (PEG)

Durante el desarrollo de la optimización de la MEFS, se utilizó la fibra de CW/DVB, pero esta fue descontinuada, debido a lo cual se comparó la extracción de tres fibras similares a la CW/DVB. Estas fibras fueron: CW/DVB StableFlex, que no está soportada sobre sílice fundida lo que le da flexibilidad, con espesor de película de 70 μm , PA que ya se había probado con anterioridad y fue capaz de extraer a los 5 analitos y PEG que sustituyó a la fibra CW/DVB.

En la Figura 21 se observa la extracción de los analitos en las condiciones ya establecidas utilizando la fibra CW/DVB. Si se compara la extracción de los analitos extraídos con la fibra de CW/DVB y la fibra CW/DVB StableFlex se observa que a pesar de que esta última tiene un mayor espesor de película no extrae a todos los analitos más que la CW/DVB. La fibra de

PA extrae a los analitos en menor cantidad que las otras tres fibras. La fibra PEG es una fibra más polar que la CW-DVB, por lo que extrae en mayor cantidad a los analitos.

Dado los resultados anteriores se prosigió a realizar el análisis de los analitos con el uso de la fibra PEG, bajo las condiciones ya establecidas.

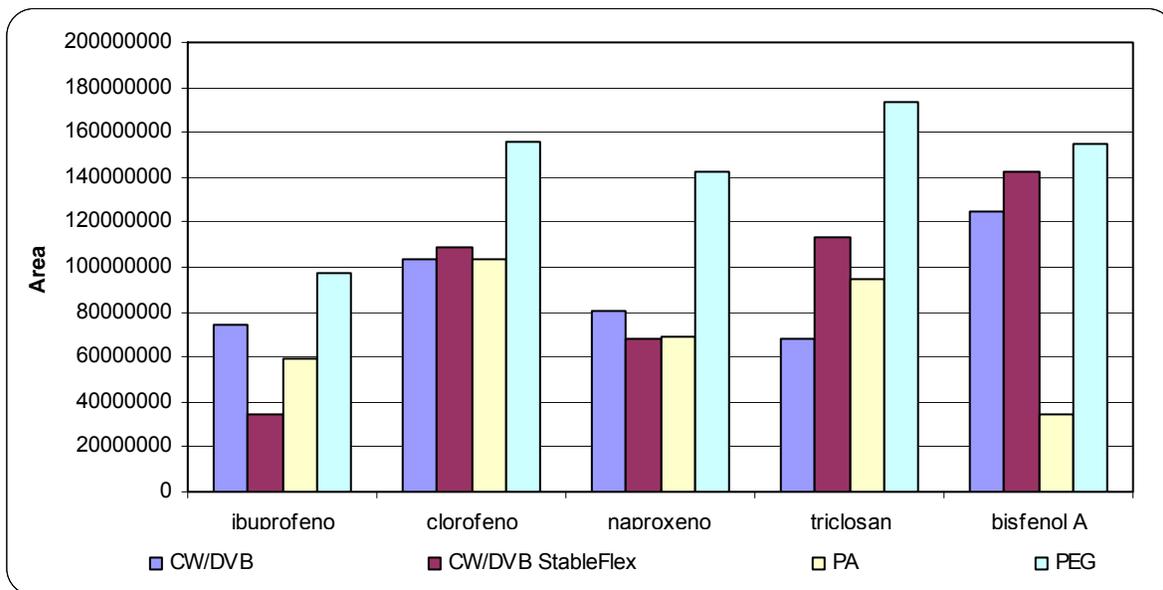


Figura 21. Selección de la fibra para el análisis de PPCP's en agua.

5.3. Metodología de extracción de PPCP's en agua

Los pasos a seguir durante la metodología se muestran en el la Figura 22. Se utilizó una solución buffer de acetatos pH=3 para mantener la fuerza iónica del medio y el pH en todas las extracciones constante. El análisis cromatográfico se efectuó de acuerdo a las condiciones cromatográficas descritas en el inciso 4.2.1. La detección se realizó primero en modo barrido total de iones para la identificación de los analitos, posteriormente se realizó la cuantificación en modo SIM para aumentar la sensibilidad.

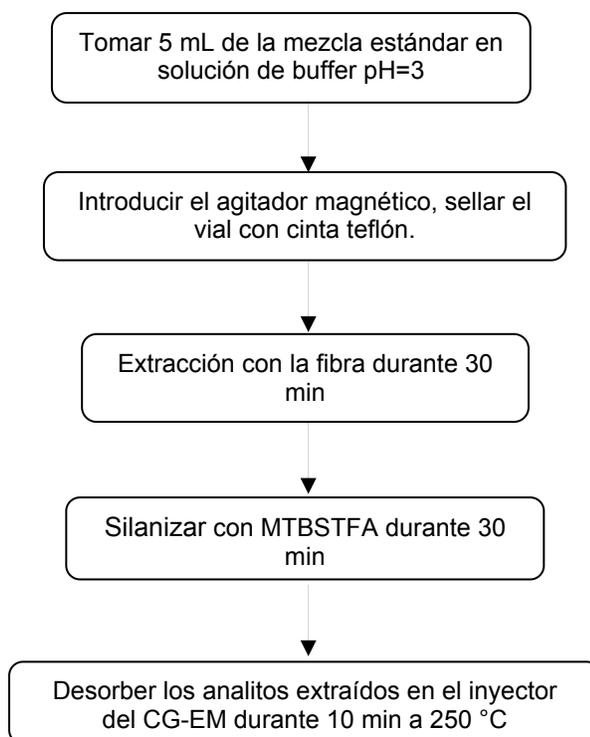


Figura 22. Esquema analítico para el análisis por MEFS-CG-EM con las condiciones óptimas establecidas después de la optimización de los parámetros de MEFS.

5.3.1 Linealidad

Una vez optimizada la MEFS se llevó a cabo la linealidad del método. El ibuprofeno, naproxeno y bisfenol tienen un coeficiente de correlación (r) > 0.99 , mientras que para clorofeno y triclosán los coeficientes de correlación son mayores a > 0.94 (Anexo 7.2). Con lo cual se establece que el método desarrollado es lineal en el intervalo de concentraciones estudiado.

5.3.2 Precisión

Se calculó la precisión del método como coeficiente de variación (C.V.). Los PPCP's presentan los coeficientes de variación $< 10\%$ con $n=3$. Estos valores son aceptables en un análisis por MEFS.

Los límites de detección y cuantificación se calcularon a partir de la desviación estándar de una disolución, los valores obtenidos se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6. Precisión del método MEFS-CG-EM para la cuantificación de PPCP's

PPCP	Concentración	D.E.	%C.V.	L.D.	L.Q.
	ng/L	ng/L		ng/L	ng/L
Ibuprofeno	13.74	3.61	6.24	7.21	36.06
Naproxeno	206.99	7.66	8.56	15.32	76.59
Clorofeno	6.18	1.77	7.70	3.53	17.66
Triclosán	63.74	1.57	6.46	3.14	15.70
Bisfenol A	37.11	2.39	9.38	4.78	23.9

5.4 Análisis de PPCP's por MEFS-CG-EM en muestras de aguas residuales

5.4.1 Análisis cualitativo

Se realizó el análisis por MEFS-CG-EM de una disolución estándar de PPCP's (ibuprofeno 9.8 ng/mL, clorofeno 22.8 ng/mL, naproxeno 40 ng/mL, triclosán 42 ng/mL bisfenol A 84 ng/mL), la Figura 23 muestra el cromatograma obtenido de este análisis, en donde se observa que todos los picos presentan buena resolución y eficiencia.

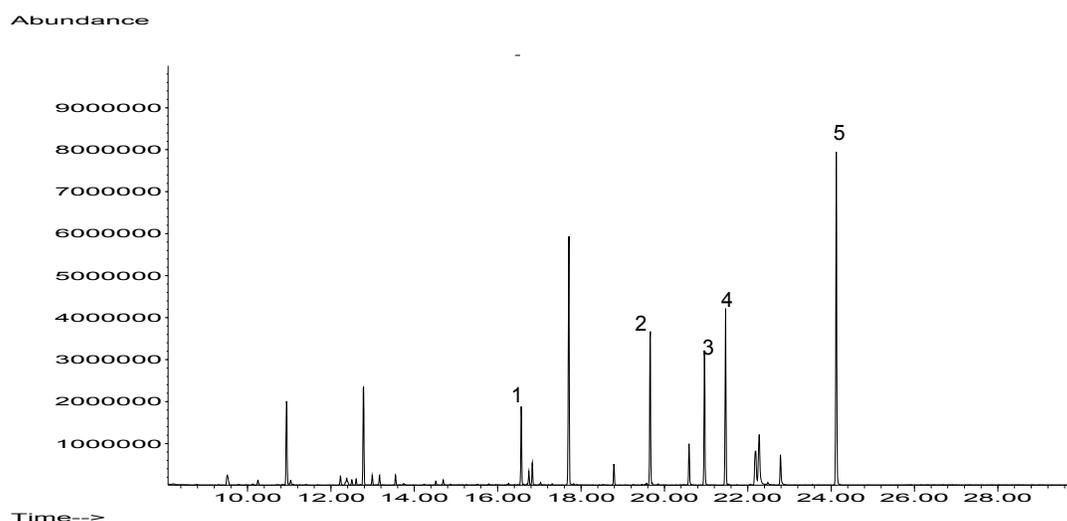


Figura 23. Cromatograma Iónico Total del análisis por MEFS-CG-EM de una mezcla estándar de PPCP's. (1) *t*-BDMS ibuprofeno, (2) *t*-BDMS clorofeno, (3) *t*-BDMS naproxeno, (4) *t*-BDMS triclosán, (5) *bis*-BDMS bisfenol A.

La Figura 24 presenta el cromatograma del análisis de una muestra de agua residual tomada de la planta de tratamiento de aguas residuales de Ciudad Universitaria el 5 de agosto, esta muestra se filtró, se le determinó el pH, posteriormente se le ajustó el pH a 3 con HCl (0.1N), se realizó el análisis por MEFS-CG-EM en el cual se observa que se extraen en alta cantidad ácidos grasos, mientras que los picos correspondientes a los PPCP's son casi inapreciables. Sin embargo, su resolución es buena, por lo que a partir de este momento se prosiguió a realizar la detección en modo SIM, con lo cual se incrementa la selectividad y la sensibilidad. Es lógico que los compuestos mayoritarios en la muestra sean ácidos grasos debido al alto contenido de materia orgánica que tienen las aguas residuales. Entre los compuestos mayoritarios presentes en el agua residual se encuentran los tert-butildimetilsililésteres de los ácidos; butanoico, octanoico, nonanoico, decanoico, dodecanoico, tetradecanoico, hexadecanoico, octadecanoico, los cuales se identificaron con la base de datos de la Biblioteca del NIST.

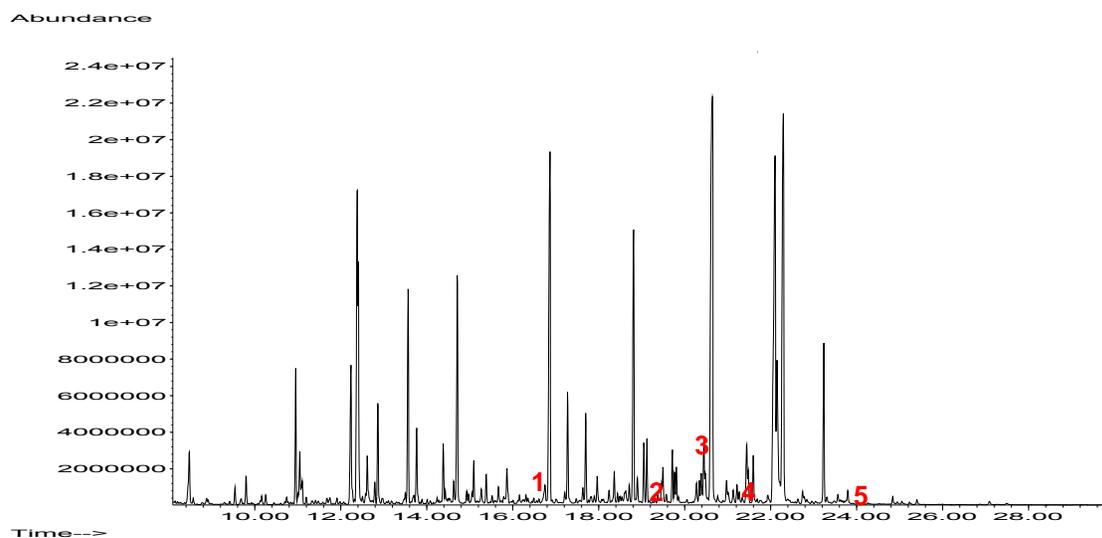


Figura 24. Cromatograma Iónico Total del análisis por MEFS-CG-EM de influente Planta de Tratamiento de Aguas Residuales CU. (1) *t*-BDMS ibuprofeno, (2) *t*-BDMS clorofeno, (3) *t*-BDMS naproxeno, (4) *t*-BDMS triclosán, (5) *bis*-BDMS bisfenol A.

Dentro de las muestras analizadas se identificaron a los analitos de interés tanto en influentes como en efluentes. Todos los analitos fueron identificados en todas las muestra de influentes a excepción del clorofeno y bisfenol A en el influente de una muestra de la planta de tratamiento de CU del 22/09/08 (Tabla 7). Se encontró al naproxeno en mayor concentración en todas las muestras, este analito es un antiinflamatorio no esteroideo, el cual es utilizado para aliviar el dolor, la fiebre y la inflamación, el 95% de la dosis consumida de este medicamento es excretada en la orina como naproxeno o alguno de sus metabolitos⁵². Para el caso de los efluentes las concentraciones de los analitos disminuyeron considerablemente (Tabla 7, página 66).

5.4.2 Análisis cuantitativo

La Figura 25 muestra el análisis por MEFS-CG-EM en modo SIM de una muestra de influente de agua residual tomada de la planta de tratamiento de Ciudad Universitaria. Si se compara esta figura con la Figura 24 se observa el incremento en la sensibilidad de la determinación de los PPCP's al cambiar el modo de detección en el sistema acoplado. En el modo SCAN los PPCP's presentaban picos muy pequeños con respecto al resto de los compuestos debido a que se encuentran a nivel de trazas en las muestras. En el modo de detección SIM, la selectividad y sensibilidad se incrementa lo que trae como consecuencia que los picos se observen mas definidos, y que no se detecten los iones producidos por los compuestos mayoritarios (ácidos grasos). Los picos correspondientes al ibuprofeno (pico 1) y al naproxeno (pico 3) presentan mayor concentración con respecto a los otros PPCP's, encontrándose el clorofeno (pico 2) en menor concentración en esta muestra.

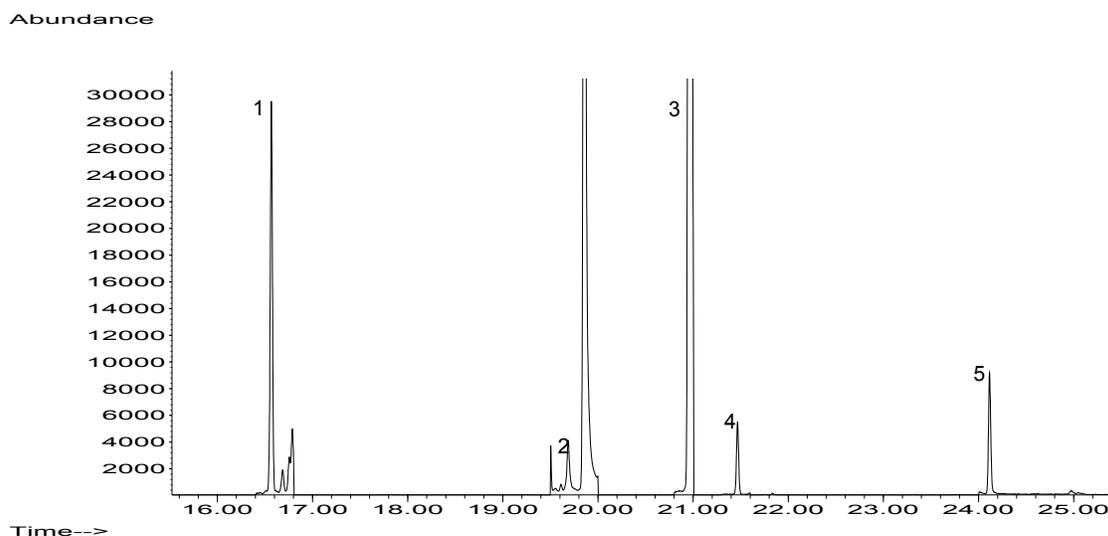


Figura 25. Análisis por MEFS-CG-EM en modo SIM de influente Planta de Tratamiento de Aguas Residuales CU. (1) *t*-BDMS ibuprofeno, (2) *t*-BDMS clorofeno, (3) *t*-BDMS naproxeno, (4) *t*-BDMS triclosán, (5) *bis*-BDMS bisfenol A.

En la Tabla 7 se presenta la concentración de los PPCP's en los influentes. Los resultados muestran que el intervalo del contenido de PPCP's es muy amplio, debido a que el agua tratada contiene diferente cantidad de materia orgánica, por ejemplo para el ibuprofeno su concentración en los influentes varía desde 0.2 a 2.8 ng/mL, presentando un mayor contenido de ibuprofeno en las muestras analizadas en el muestreo de la tercera semana del mes de septiembre (18/09/08) en la planta de Cerro de la Estrella, estas aguas son aguas municipales de parte sur-oriente de la Ciudad de México. El caso del clorofeno, es similar pues su mayor concentración se presenta en la misma muestra, sus concentraciones varían desde 0.07 a 5 ng/mL. El naproxeno es el analito que se encontró en mayor concentración en las 3 plantas de tratamiento, en los influentes sus concentraciones oscilan entre 2.8 a 54 ng/mL.

El caso del triclosán es interesante, pues se esperaba que este analito estuviese presente en mayor concentración, pues está presente en una amplia gama de productos para el cuidado personal, como lo son las pastas dentales, los talcos, jabones, desodorantes, etc. Sin embargo, hay que considerar que el triclosán puede ser degradado por microorganismos o reaccionar con la luz solar dando lugar a compuestos entre los cuales se encuentran clorofenoles y dioxinas. En los influentes su concentración fluctúa entre 0.87 a 10 ng/mL.

P. Canosa y colaboradores³ determinan la concentración de triclosán y algunos de sus posibles metabolitos por MEFS-CG-EM en una planta de tratamiento del sur de España, registrando el triclosán en el influente en concentraciones entre 242 a 966 ng/L, mientras que para el efluente entre 209 a 321 ng/L.³ Comparando los correspondientes influentes y efluentes determinan una remoción del triclosán en 95%. Hablar de que la remoción de este compuesto en las plantas de tratamiento se da únicamente dentro del sistema de digestión por los microorganismos no sería del todo válido.

Para el bisfenol A, su mayor concentración se presenta en las muestras analizadas en la tercera semana del mes de septiembre (18/09/08) en la planta de Coyoacán, su concentración varía entre 0.20 a 4 ng/mL.

La concentración de PPCP's de los efluentes de las muestras analizadas (Tabla 7) en general disminuyeron probablemente debido a que el agua es sometida a tratamiento biológico. Para el ibuprofeno su concentración en los efluentes varía desde 0.06 a 0.34 ng/mL. Para el clorofeno, la concentración varía desde 0.2 a 1.4 ng/mL. El naproxeno disminuyó su concentración en los efluentes de manera significativa sus concentración oscila entre 0.10 hasta 0.80 ng/mL. Para el triclosán su concentración fluctúa entre 0.08 a 0.3 ng/mL. Para el bisfenol A, su concentración varía desde 0.02 a 0.4 ng/mL.

Como se observa en la Tabla 7, los coeficientes de variación en el análisis de las muestras de agua residual, son significativamente mayores con respecto a los calculados utilizando una mezcla estándar en agua (Tabla 6), lo cual es debido al efecto que tiene la matriz y el alto contenido de diversos compuestos presentes en las muestras.

Tabla 7. Cuantificación de PPCP's (pg/mL) en influentes y efluentes.

Muestras		Ibuprofeno ng/mL	%C.V.	Clorofeno ng/mL	%C.V.	Naproxeno ng/mL	%C.V.	Triclosán ng/mL	%C.V.	Bisfenol A ng/mL	%C.V.
Cerro de la Estrella (08/09/08)	influyente	0.38	3.5	0.14	3.6	3.47	6.5	1.52	15.5	2.46	1.5
	efluente	NC	-	ND	-	0.30	2.6	0.08	0.9	0.21	22.3
Cerro de la Estrella (18/09/08)	influyente	2.83	28.9	5.04	25.8	51.13	2.2	10.09	4.1	0.21	11.6
	efluente	0.06	3.1	0.62	9.5	0.25	22.7	7.33	17.1	0.03	2.8
Cerro de la Estrella (22/09/08)	influyente	0.49	13.6	1.79	8.7	8.93	-	0.87	14.8	2.44	5.7
	efluente	0.34	5.7	1.34	5.5	0.20	4.8	0.19	-	0.41	24.7
Cerro de la Estrella (29/09/08)	influyente	2.15	16.8	1.51	17	21.03	15.5	8.04	26.3	0.43	20.9
	efluente	0.08	16.8	0.25	19	0.76	15.5	0.22	15	NC	-
Coyoacán (08/09/08)	influyente	0.41	2.7	0.23	1.2	3.45	3.7	2.50	0.4	1.18	18.6
	efluente	0.16	14.2	NC	-	0.41	19.9	0.64	21.5	0.07	15.6
Coyoacán (18/09/08)	influyente	2.81	3.5	4.60	3.6	54.36	6.5	8.99	21	4.27	1.5
	efluente	0.02	3.5	1.09	3.6	NC	-	0.51	21	0.03	1.5
Coyoacán (22/09/08)	influyente	1.80	8.5	2.40	1.3	18.94	8.9	6.66	17.8	1.19	10.1
	efluente	0.06	4.8	1.38	1.1	NC	6.5	0.32	17.1	0.03	18.6
Coyoacán (29/09/08)	influyente	1.85	3.5	1.48	3.6	24.86	6.5	9.34	15.5	0.81	1.5
	efluente	0.03	3.5	0.95	3.6	NC	-	2.63	15.5	0.02	1.5
CU (22/09/08)	influyente	0.87	7.9	ND	-	20.34	15.2	0.91	10	ND	-
CU (12/09/08)	influyente	0.23	0.7	0.21	4.5	2.85	10.6	1.15	7.0	0.29	1.6
CU (22/09/08)	influyente	0.62	2.1	0.07	3.3	4.10	1.6	1.43	9.8	0.33	3.1
CU (29/30/08)	influyente	0.57	36.6	0.12	15.1	8.92	1.0	1.59	2.7	0.81	2.8

ND - no detectado

NC - no cuantificado

La Figura 26 muestra el cromatograma del análisis de los PPCP's en influentes (negro) y efluentes (verde) de una muestra de agua residual y tratada de la planta de tratamiento Cerro de la Estrella (18/09/08). Sus concentraciones se muestran en la Tabla 7.

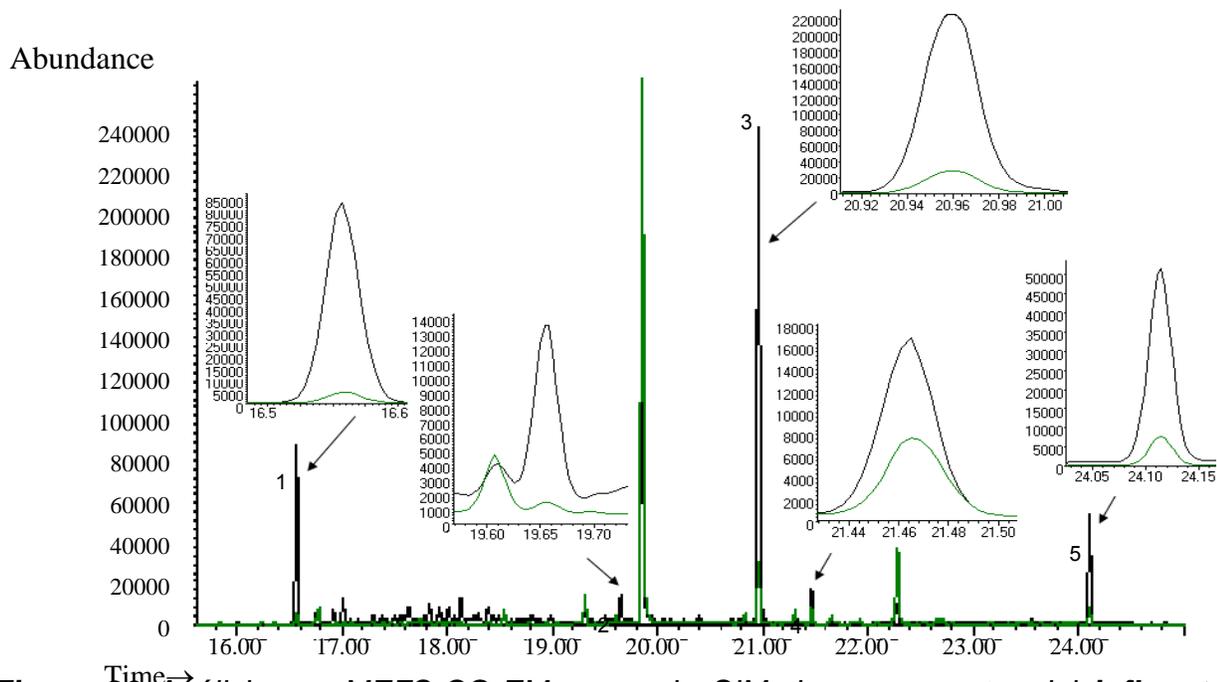


Figura 26 Análisis por MEFS-CG-EM en modo SIM de una muestra del **influyente** y del **efluente** de la Planta de Tratamiento de Aguas Residuales Cerro de la Estrella (1) ibuprofeno *t*-BDMS derivado, (2) clorofeno *t*-BDMS derivado, (3) naproxeno *t*-BDMS derivado, (4) triclosán *t*-BDMS derivado, (5) bisfenol A *bis*-BDMS derivado.

Los niveles de ibuprofeno presentes en el agua residual, pueden corresponder a que el ibuprofeno es utilizado como un analgésico y antiinflamatorio no esteroideo para la mitigación del dolor y algunos experimentos indican que después de 2 horas de haber ingerido 200 mg que es la dosis recomendada para dolor de cabeza, se excretan por orina 80 ng/ml.⁵² Rodríguez y colaboradores² han reportado la presencia de ibuprofeno y naproxeno en una planta de tratamiento de agua en España, obteniendo concentraciones para el ibuprofeno en influentes de 2.74 ng/mL y en efluentes de 0.55 ng/mL, mientras que el naproxeno en influentes se encontró en 2.39 ng/mL y en efluentes en 0.21 ng/mL. Por otro lado M. Moeder y colaboradores⁵³ encontrando la presencia de ibuprofeno en el río cercano a Leipzig, Alemania en concentraciones entre 200 a 400 ng/L. Al igual que en el trabajo de I. Rodríguez², en el presente trabajo, se cuantifican los fármacos antiinflamatorios en concentraciones de ppb en las tres plantas de tratamiento de la Ciudad de México estudiadas.

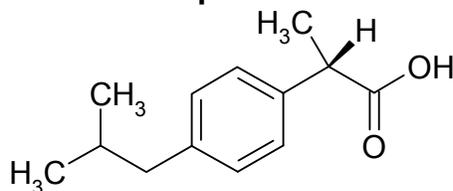
6. CONCLUSIONES

1. Se desarrolló un método por MEFS-CG-EM para la identificación y cuantificación simultánea de cinco PPCP's; triclosan, clorofeno, bisfenol A, naproxeno e ibuprofeno en agua residual.
2. Se realizó la identificación de los PPCP's derivatizados, comparando su tiempo de retención y su espectro de masas con el de su estándar.
3. Mediante la MEFS que es una técnica libre de disolvente y una posterior derivatización en la fibra seguida de CG-EM, es posible determinar los cinco PPCP's en muestras de agua de manera simple y rápida.
4. El método desarrollado es aplicable para el análisis de PPCP's en muestras de aguas residuales utilizando la fibra PEG y controlando los parámetros de pH, fuerza iónica, tiempo y temperatura de extracción, así como el tiempo de silanización.
5. El método desarrollado presenta buena linealidad con coeficientes de correlación mayores a 0.99 para ibuprofeno, naproxeno y bisfenol y con $r > 0.94$ para clorofeno y triclosan. La precisión del método es aceptable para un análisis por MEFS pues se tienen coeficientes de variación en el rango de 6.2 % a 9.4 % para los cinco PPCP's. Los límites de cuantificación del método desarrollado se encuentran en niveles ng/L.
6. Se realizó el análisis de las muestras aplicando el método desarrollado para identificar y cuantificar ibuprofeno, clorofeno, naproxeno, triclosan y bisfenol A en aguas residuales proveniente de 3 plantas de tratamiento de aguas residuales de la Ciudad de México: Ciudad Universitaria, Coyoacán y Cerro de la Estrella. Los PPCP's se identificaron en todos los influentes analizados encontrándose en niveles de $\mu\text{g/L}$, mientras que en los efluentes las concentraciones de los PPCP's disminuyen considerablemente al grado de no poder ser cuantificados en algunas muestras.

7. ANEXOS

7.1 Características Químicas de los PPCP's estudiados

Ibuprofeno



Nombre: ácido α -Metil-4-(2-metilpropil)benzenacético; ácido p-isobutilhidratrópico; ácido 2-(4-isobutilfenil)-propiónico

Estado Físico: Sólido cristalino

Fórmula mínima: $C_{13}H_{18}O_2$

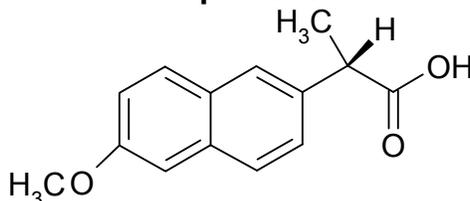
Peso molecular: 206.27 g/mol

Punto de fusión: 75-77°C

pKa: 4.41 ± 0.10

Solubilidad: Relativamente insoluble en agua, soluble en disolventes orgánicos

Naproxeno



Nombre: ácido (S)-6-Metoxi- α -metil-2-naftalenacético, ácido d-2-6-metoxi-2-naftil) propiónico

Estado Físico: Sólido cristalino blanco inodoro

Fórmula mínima: $C_{14}H_{14}O_3$

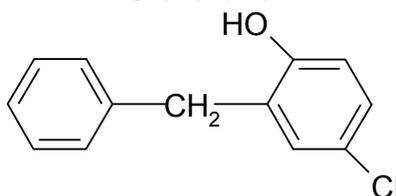
Peso molecular: 230.26 g/mol

Punto de fusión: 152-154°C

pKa: 4.84 ± 0.30

Solubilidad: Liposoluble, prácticamente insoluble en agua con un pH inferior a 4 y totalmente soluble en agua con pH superior a 6

Clorofeno



Nombre: 4-cloro-2-(fenilmetil) fenol; 4-cloro- α -fenil-o-creso; 2-benzil-4-clorofenol; 5-cloro-2-hidroxidifenilmetano; o-benzil-p-clorofenol.

Estado Físico: Cristales

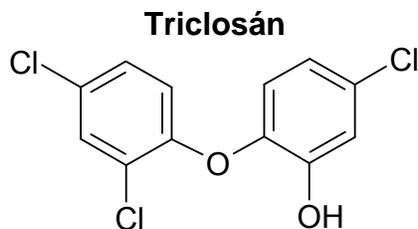
Fórmula mínima: $C_{13}H_{11}ClO$

Peso molecular: 218.69 g/mol

Punto de fusión: 48.5°C

pKa: 9.81±0.43

Solubilidad: Soluble en disolventes orgánicos



Nombre: 5-cloro-2-(2,4- diclorofenoxi) fenol; 2,4,4'-tricloro-2-hidroxidifenil éter

Estado Físico: Cristales

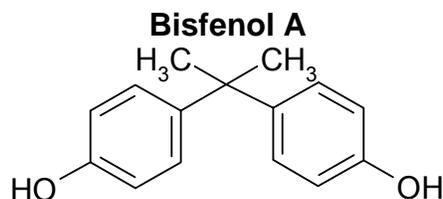
Fórmula mínima: C₁₂H₇Cl₃O₂

Peso molecular: 289.53g/mol

Punto de fusión: 54-5.3°C

pKa: 7.80±0.35

Solubilidad: Poco soluble en agua, se disuelve en presencia de bases, (1 N NaOH). Soluble en etanol, cloroformo y disolventes orgánicos.



Sinónimos: 4,4'-(1-Metiletiliden) bisfenol; 4,4'-isopropiliden difenol; 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano

Estado Físico: Cristales, presenta un ligero olor a fenol

Fórmula mínima: C₁₅H₁₆O₂

Peso molecular: 228.28 g/mol

Punto de ebullición: 150-155°C

pKa: 9.73±0.15

Solubilidad: Prácticamente insoluble en agua, soluble en soluciones alcalinas acuosas, alcohol y acetona.

7.2 Linealidad del método

Para evaluar la linealidad del método se prepararon curvas de calibración absolutas para cada analito a cuantificar.

Para realizar la cuantificación se usaron los datos generados del análisis de regresión lineal, las curvas no se ajustaron a cero y la cuantificación se efectuó utilizando la ecuación de la recta obtenida en cada curva de calibración.

Tabla 9. Linealidad del método de MEFS-CG-EM para la cuantificación de PPCP's

PPCP	Ecuación de la recta	r	Intervalo de concentración (ng/mL)	Número de puntos
Ibuprofeno	$y=3390.3x+57396$	0.9915	0.001-0.12	7
	$y=2E+0.6x-36111$	0.9933	0.1-3.0	7
Naproxeno	$y=1505.8x+177907$	0.9918	0.05-1.5	7
	$y=318207x-10929$	0.9894	0.05-0.65	7
	$y=325778x-1216$	0.9826	0.8-5.0	7
Clorofeno	$y=2451.4x+17201$	0.9848	0.001-0.06	7
	$y=152513x-12790$	0.9923	1.0-15.0	7
	$y=148763x+78357$	0.9920	15.0-90.0	7
Triclosan	$y=165.9x+1257$	0.9477	0.004-0.140	7
	$y=43862x+5382.3$	0.9886	0.1-3.0	7
	$y=60201x-90168$	0.9490	5.0-10.0	7
Bisfenol A	$y=601.63x+22163$	0.9912	0.001-0.05	7
	$y=662288x+298655$	0.9554	0.05-1.0	7
	$y=891059x+2E+06$	0.9814	1.5-4.0	7

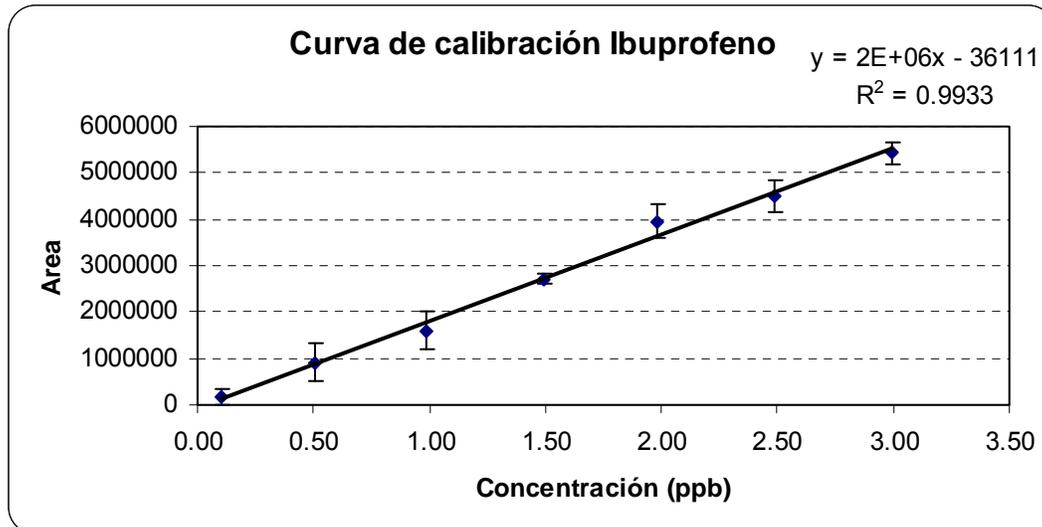
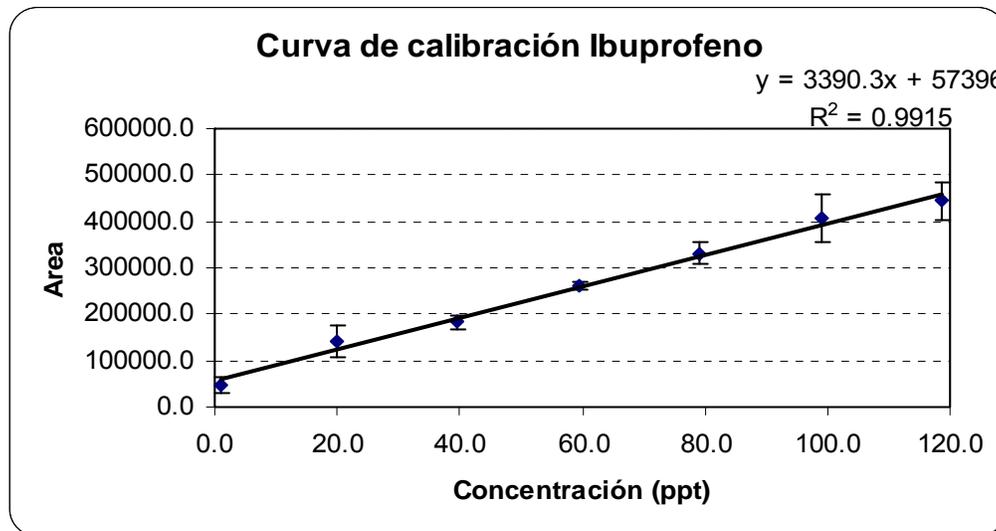


Figura 26. Curvas de calibración absoluta para el Ibuprofeno

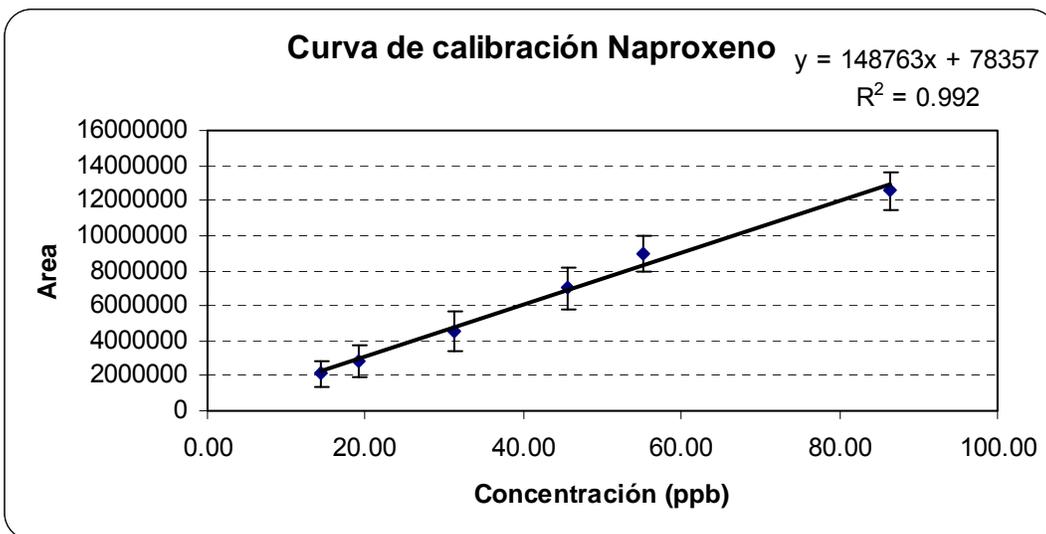
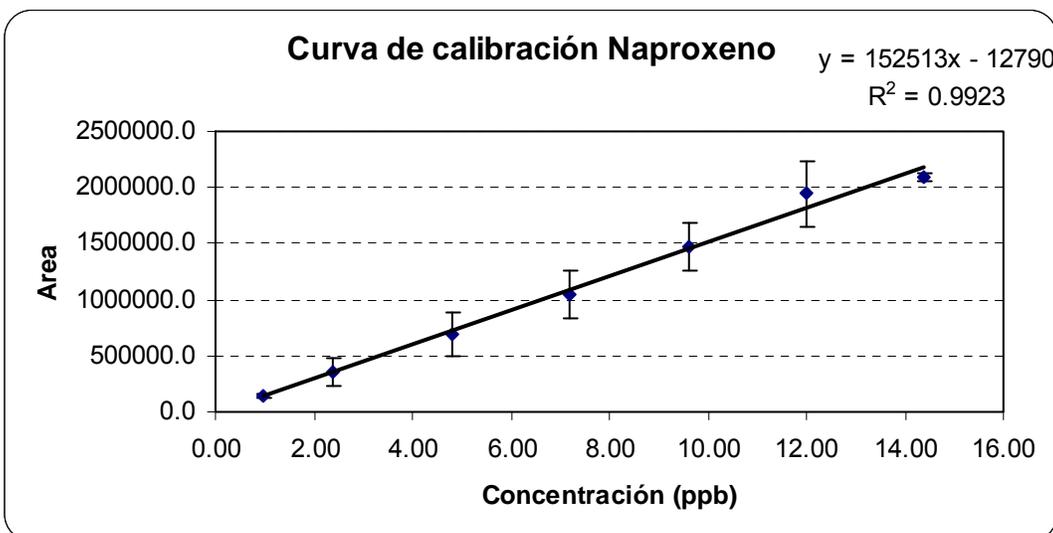
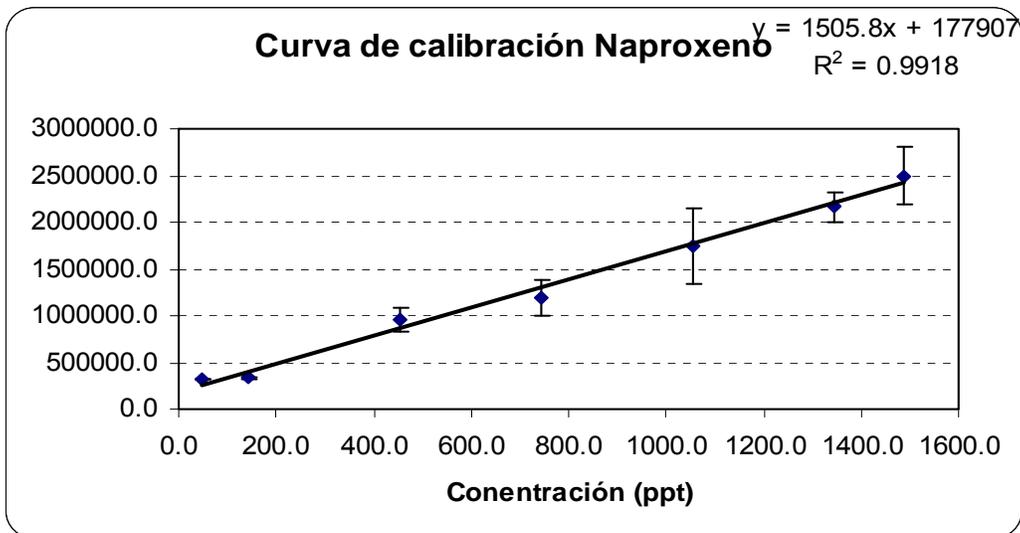


Figura 27. Curvas de calibración absoluta para el Naproxeno

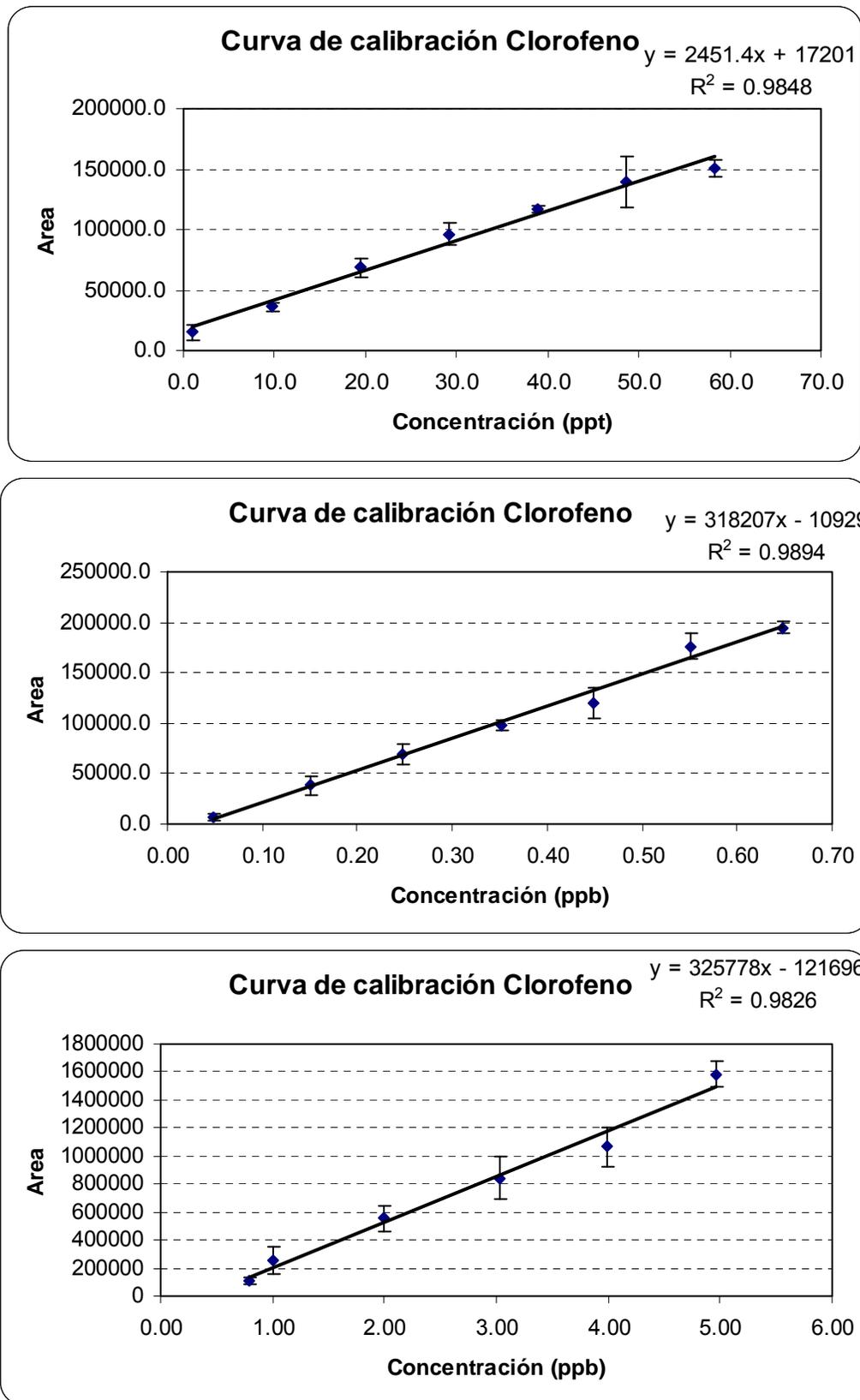


Figura 28. Curvas de calibración absoluta para el Clorofeno

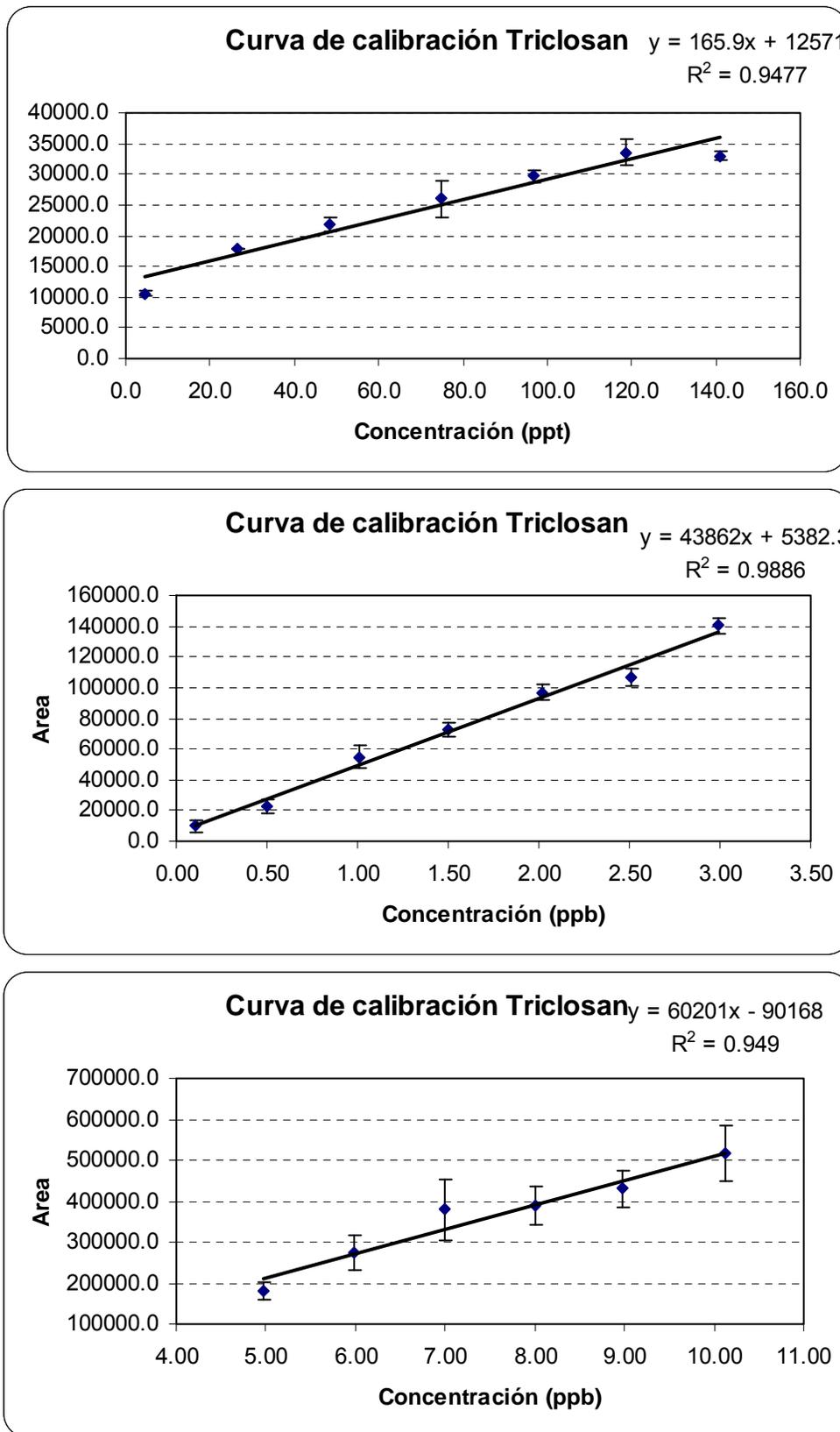


Figura 29. Curvas de calibración absoluta para el Triclosan

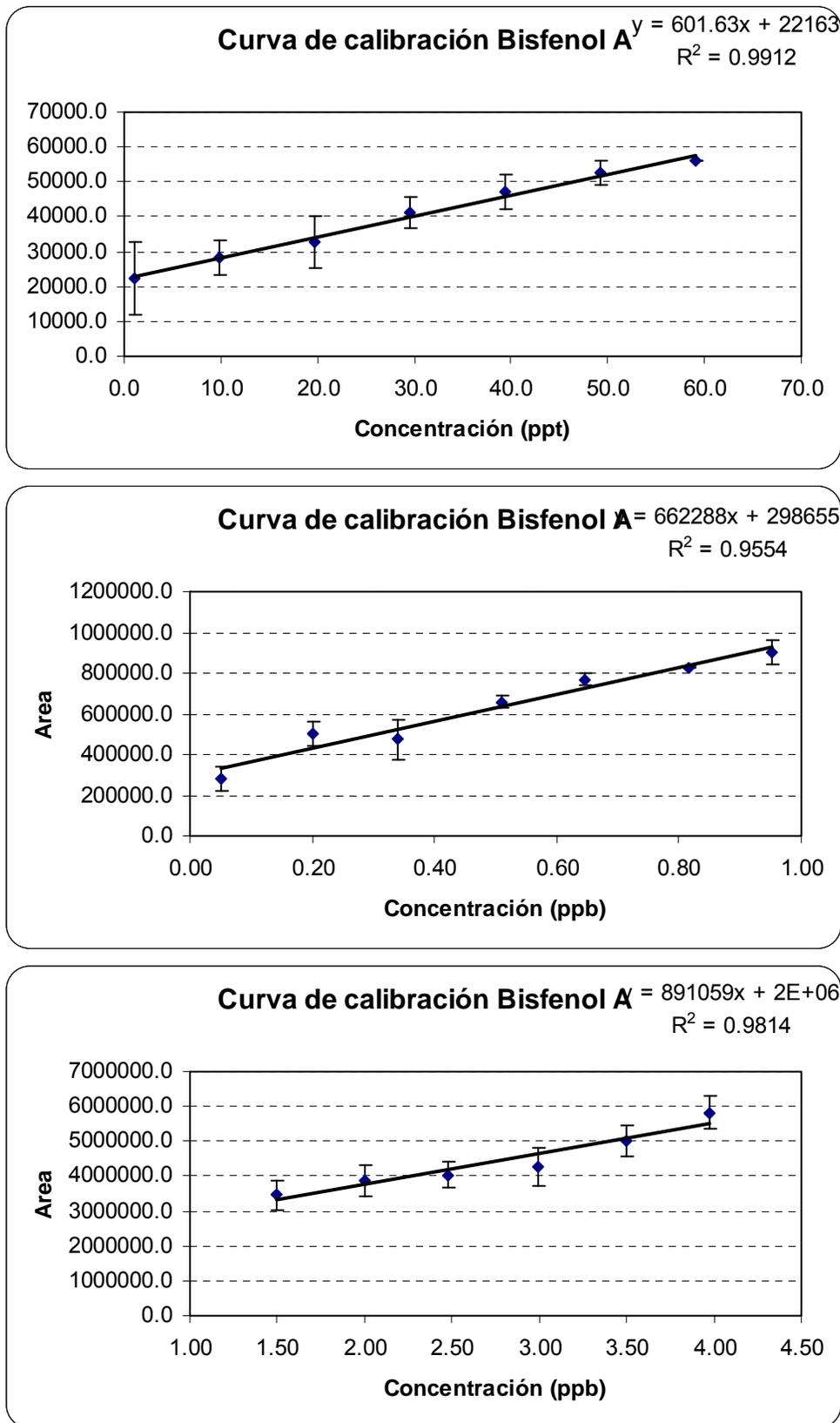


Figura 30. Curvas de calibración absoluta para el Bisfenol A

8. BIBLIOGRAFÍA

1. Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (USEPA), <http://www.epa.gov/ppcp/faq.html>, octubre 2008.
2. Rodríguez I., Carpinteiro J., Quintana J. B., Carro A. M., Lorenzo R. A., Cela R., Solid-phase microextraction with on-fiber determination for the analysis of anti-inflammatory drugs in water samples, *J. Chromatogr. A*, 1024 (2004) 1-8.
3. Canosa P., Rodriguez I., Rubí E., Cela R., Optimization of solid-phase microextraction conditions for the determination of triclosan and possible related compounds in water samples, *J. Chromatogr. A*, 1072 (2005) 107-115.
4. Chang Chia-Min, Chou Chi-Chi, Lee Maw-Rong, Determining leaching of bisphenol A from plastic containers by solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, 539 (2005) 41-47.
5. Braun P., Moeder M., Schrader St., Popp P., Kusch P., Engewald W., Trace analysis of technical nonylphenol, bisphenol A and 17 α -ethinylestradiol in wastewater using solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry, *J. Chromatogr. A*, 988 (2003) 41-51.
6. Servicio Geológico de Estados Unidos (USGS), <http://www.usgs.gov>, septiembre 2008
7. López M. V., Tratamiento Biológico de Aguas Residuales en Perspectiva de la Biotecnología en México. Ed. CONACYT., México, 1981, pp. 259-284.
8. Comisión Nacional del Agua. Manual de Diseño de Agua Potable, Alcantarillado y Saneamiento en México. Septiembre. 1994.
9. Ganczarczyk, Jerzy, Activated Sludge Process Theory and Practice. Ed Marcel Dekker. NY., 1983, pp. 50-66.
10. Shahalam, A. B. M., Al-Smadi, B. M., A wastewater treatment system with optimal control of biomass starvation, *J. Environ. Sci. A*, 28 (1993) 1751-1769.
11. Eckenfelder, W.W., Ford, D.L., Water Pollution Control Experimental Procedures for Process Design. Jenkins Publishing. Co. 1970. NY. pp. 17-22.
12. Jiménez, B., La contaminación ambiental en México: causas, efectos y tecnología apropiada, Limusa, México, 2001.
13. Metcalf & Eddy, Ingeniería de aguas residuales. Tratamiento, vertido y reutilización. Tomo 1. Mc Graw-Hill, México 1996.

14. Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA), Oficina regional para América Latina y el Caribe.
15. Daughton C. G., Thomas A. Ternes, Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment: Agents of Subtle Change?, *Environ. Health Perspect.*, 107 (1999) 907.
16. Daughton, C.G., "Pharmaceuticals in the Environment: Sources and Their Management", Chapter 1, 1-58. In *Analysis, Fate and Removal of Pharmaceuticals in the Water Cycle* (Petrovic M., Barcelo D., Eds.), *Wilson & Wilson's Comprehensive Analytical Chemistry series*, 50, Elsevier Science; 2007.
17. Bound J. P., Voulvoulis N, Household Disposal of Pharmaceuticals as a Pathway for Aquatic Contamination in the United Kingdom, *Environ. Health Perspect.*, 113(12) (2005) 1705-1711.
18. Kinney C.A., Furlong E.T., Werner S.L., Cahill J.D., Presence and distribution of wastewater-derived pharmaceuticals in soil irrigated with reclaimed water, *Environ. Toxicol. Chem.*, 25(2) (2006) 317-326.
19. Boxall A.B.A., Johnson P., Smith E.J., Sinclair C.J., Stutt E., Levy L.S., Uptake of Veterinary Medicines from Soils into Plants, *J. Agric. Food Chem.*, 54(6) (2006) 2288-2297.
20. Daughton C.G., Cradle-to-Cradle Stewardship of Drugs for Minimizing Their Environmental Disposition while Promoting Human Health. I. Rationale for and Avenues toward a Green Pharmacy, *Environ. Health Perspect.*, 111 (2003a) 757-774
21. Holmes Cat, Antidepressants delay fish, frog development, *Georgia Faces*, October 29, 2003.
22. CONAGUA, Manejo de las Aguas Residuales para el Combate a la Pobreza en las Grandes Ciudades IV foro Mundial del Agua, México 2006, 17 de marzo del 2006.
23. Comisión de Agua del D. F., Día Mundial del Agua, 22 de marzo 2008.
24. Stan H. J., Heber T., Pharmaceuticals in the aquatic environment, *Analisis*, 25 (1997) M20-M23.
25. Ternes A. T., Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers, *Water Res.*, 32 (1998) 3245-3260.
26. Gomes, R. L., Avcioglu, E., Scrimshaw M.D., Lester J.N., Steroid-estrogen determination in sediment and sewage sludge: a critique of sample preparation and chromatographic/mass spectrometry considerations, incorporating a case study in method development, *Environ. Toxicol. Chem*, 23(2004) 737-744.
27. Sabaliunas D., Webb S., Hauk A., Jacob M., Eckoff W., Environmental fate of Triclosan in the River Aire Basin, UK, *Water Res.*, 37 (2003) 3145-3154.

-
28. Kolpin D. W., Furlong E. T., Meyer M. T., Thurman E. M., Zaugg S. D., Barber L. B., Buxton H. T., *Environ. Sci. Technol.*, 36 (2002) 1202-1211.
 29. Lindström A., Buerge I. J., Poiger T., Muller M. D., Bergqvist P. A., Buser H. R., Occurrence and Environmental Behavior of the Bactericide Triclosan and Its Methyl Derivative in Surface Waters and in Wastewater, *Environ. Sci. Technol.*, 36 (2002) 2322-2329.
 30. Ash M., Ash I., Handbook of plastic and rubber additives: an international guide to more than 13,000 products by trade name, chemical, function, and manufacturer, Aldershot Gower, Hampshire, 1995.
 31. Ternes T., P. Kreckel, J. Mueller, *Sci. Total Environ.*, 225 (1999) 91.
 32. Solé M., M. Lopez de Alda, M. Castillo, C. Porte, K. Ladegaard-Pedersen, D. Barcelo, *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998) 1550.
 33. Pawliszyn, Janusz., Solid Phase Microextraction: Theory and practice, Wiley-VCH Inc., New York, 1997.
 34. Ramírez Maya Erika M., Determinación de capsaicina y dehidrocapsaicina en alimentos por microextracción en fase sólida – extracción directa – cromatografía de gases espectrometría de masas (MESF-EDCG-EM), Tesis de Maestría, UNAM, Facultad de Química, México, 2007.
 35. Kataoka H., Lord H. L., Pawliszyn J., Applications of solid-phase microextraction in food analysis, *J. Chromatogr. A*, 880:35-62, 2000.
 36. Sigma-Aldrich, Información de productos, www.sigma-aldrich.com/supelco, mayo del 2008
 37. Mullett W.M., J. Pawliszyn, The development of selective and biocompatible coatings for solid phase microextraction *J. Sep. Sci.*, 26 (2003) 251.
 38. Rodríguez R., Mañes J., Picó Y., Off-Line Solid-Phase Microextraction and Capillary Electrophoresis Mass Spectrometry To Determine Acidic Pesticides in Fruits *Anal. Chem.*, 75 (2003) 452 – 459.
 39. Martos P.A., Pawliszyn J., Calibration of Solid Phase Microextraction for Air Analyses Based on Physical Chemical Properties of the Coating *Anal. Chem.* ,69 (1997) 206 - 215
 40. Sakamoto M., Tsutsumi T., Solid-phase extraction of polar compounds with a hydrophilic copolymeric sorbent, *J. Chromatogr. A*, 1028 (2004) 63-68.
 41. Mills Graham A, Walter V., Headspace solid-phase microextraction procedures for gas chromatographic analysis of biological fluids and materials, *J. Chromatogr. A*, 902 (2000) 267 -287.
-

42. Gmeiner G., Krassing C., Schmid E., Tausch H., Fast screening method for the profile analysis of polycyclic aromatic hydrocarbon metabolites in urine using derivatisation–solid-phase microextraction *J. Chromatogr. B*, 705 (1998) 132-138.
43. Martos P.A., Pawliszyn J, Sampling and Determination of Formaldehyde Using Solid-Phase Microextraction with On-Fiber Derivatization *Anal. Chem.*, 70 (1998) 2311- 2320.
44. Liu Y.Q., Cho S.R., Danielson N.D., Solid-phase microextraction and on-line methylation gas chromatography for aliphatic carboxylic acids, *Anal. Bional. Chem.*, 373 (2002) 64–69.
45. Palmer P.T., Gas Chromatography/Mass Spectrometry, Enciclopedia de Química Analítica, Teoría, Aplicaciones e Instrumental, Universidad de San Francisco California, U.S.A., Vol. 13, pp 11728.
46. Skoog D.A., Holler F. J., Mieman, T.A., Principios de Análisis Instrumental, Mc Graw Hill, 5^a ed, Madrid, 2001.
47. Mc Nair, H. M. & Miller, J. M., Basic Gas Chromatography, Editorial John Wiley & Sons Inc., New York, 1998.
48. Dictamen Técnico Operativo Financiero de la Declaratoria de necesidad para otorgar la Concesión de la Planta de Tratamiento de Aguas Residuales Coyoacán Gaceta Oficial del Distrito Federal No. 15, 3 de febrero de 2006.
49. Dirección General de Giras de la Jefatura del Gobierno del Distrito Federal, <http://www.visitasguiadas.df.gob.mx/visitas/residuales.html>, enero 2008.
50. Miller J. N., Miller J. C., Estadística y Quimiometría para Química Analítica, Prentice Hall, 4^a ed, Madrid, 2002.
51. Rodríguez I, Quintana J.B, Carpinteiro, Determination of acid drugs in sewage water by gas chromatography -mass spectrometry as tert-butyldimetylsilyl derivatives, *J. Chromatogr. A*, 985 (2003) 265-274.
52. Maurer, H.H., Kramer T., Weber, A., Toxicological detection of ibuprofen and its metabolites in urine using gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) *Pharmazie*, 49(1994) 148-155.
53. Moeder M., Schrader S., Winkler M y Popp P., Solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry of biologically active substances in water samples, *J. Chromatogr. A*, 875 (2000) 95-106.