



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**FOTODEGRADACIÓN DE TRES CONTAMINANTES
EMERGENTES EN AGUA Y SUELO DEL VALLE DE
TULA**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERA QUÍMICA

PRESENTA

DIANA GONZÁLEZ TENORIO

MÉXICO, D.F.

2011





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: RAFAEL HERRERA NAJERA.

VOCAL: VÍCTOR MANUEL LUNA PABELLO

SECRETARIO: ALMA C. CHAVÉZ MEJÍA.

1° SUPLENTE: MARÍA RAFAELA GUTIÉRREZ LARA

2° SUPLENTE: LANDY IRENE RAMÍREZ BURGOS

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Instituto de Ingeniería, UNAM

ASESOR DEL TEMA:



Dra. Alma C. Chávez Mejía.

SUPERVISOR TÉCNICO:



M. en I. Juan Carlos Durán Álvarez.

SUSTENTANTE:



Diana González Tenorio.

Agradecimientos

A Dios por siempre guiarme, acompañarme y amarme.

Agradecimiento a mi mamá por todo el apoyo que me has brindado para llegar hasta y más lejos, por tus cuidados y esfuerzos, por ser una gran amiga y mamá. Por hacerme una persona de bien, pero sobre todo por amarme tanto. Te amo mucho mamá.

A mi abuelita, que tanto extraño y amo. Sé que me sigues cuidando. Seguiré tus consejos son muy buenos y espero reencontrarme contigo

A mi hermanita por ser mi compañera esencial en la vida. Eres mi mejor amiga y me hace feliz tu presencia, te amo Cin.

A mi hermanito, te amo bebe, espero que nos reencontremos para cuidarte mucho.

Agradecimiento a la Universidad Nacional Autónoma de México por mi educación, que me ha dado una gran oportunidad.

A la Facultad de Química por todo lo bueno que me ha ofrecido: educación, conocimientos, amigos, buenos momentos, pero lo mejor mi carrera.

Al Instituto de Ingeniería por contribuir a mi superación profesional y personal.

A mi tutora, la Doctora Alma Chávez, mi asesora de tesis por el apoyo, tiempo y dedicación en la elaboración de mi tesis.

Agradecimiento al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) por el apoyo otorgado para la obtención de los recursos necesarios para la realización de esta tesis.

Al jurado asignado, por las facilidades otorgadas y correcciones hechas. A la Doctora Rosa María Ramírez por las facilidades para el préstamo de equipo.

A mi otro gran tutor el Maestro en Ingeniería Juan Carlos por su apoyo y asesoramiento, ¡gracias Juan! Me gusta mucho mi tesis. Y no solo por eso, sino también por las largas horas tan divertidas de laboratorio y por brindarme amistad, cariño y protección. Sabes que tienes toda mi admiración y cariño.

A un súper ángel, la Maestra en Ciencias Catalina Maya Rendón, por todo el apoyo recibido en mis decisiones. A la Doctora Blanca Jiménez por el apoyo recibido.

A la Doctora Lucy Mora por el apoyo recibido en los análisis de mis muestras y a la Doctora Blanca Prado por sus enseñanzas académicas y consejos de vida, para una formación completa.

Al Maestro en Ingeniería Víctor Alcántara por compartir sus conocimientos y por las sugerencias dadas. Al Maestro en Ciencias Manuel Hernández de la Unidad de Análisis Ambiental por las enseñanzas compartidas y los momentos alegres en mi servicio social. A la Maestra en Ingeniería Raquel Montes, por las enseñanzas de laboratorio y su amistad.

A mi mejor amigo y compañero Vic, por hacer más feliz mi vida, escucharme, cuidarme, quererme, sabes que eres mucho para mí.

A María Teresa, por ser mi amiga, espero conocer a los Pepes y a las Paulitas. Has sido de gran apoyo y espero sean más cumpleaños, comidas, helados, pláticas interesantes y chismes, te quiero mucho Mayis.

A Arnoldo por creer en mí, por quererme, por hacerme sonreír de nuevo y por todas las risas, te quiero.

A las nenas bonitas de la tropa morita: Are, Stefa y Claus, gracias por los viejos momentos agradables, aventuras, pláticas y por su cariño, las quiero.

A Rodolfo Cortés, Alex Hipólito, Alejandra Solís, Axel Juárez, Rodrigo Zavala, Edgar Zavala, Adrián Espinoza, por compartir risas, por su cariño, pláticas, apoyo y buenos momentos, los estimo chicos.

A todos mis compañeros de cubo en el Instituto de Ingeniería, por la grata compañía y momentos agradables, así que debo mencionarlos: Francisco (espero seguir molestándote un largo tiempo), Eloína, Emilio, María José, Víctor, Alfredo y Gerardo (me dio mucho gusto conocerlos), Alex (no olvides invitarme a la boda), Adriana, Abraham, Rosa, Wendy, Said, Emmanuel, Marco, Tania, Ana, Edith, Arlette, Gustavo, Carolina, Javier, Miguel, Rodolfo y Luis (somos muchos).

ÍNDICE

ÍNDICE DE TABLAS.....	7
ÍNDICE DE FIGURAS.....	8
RESUMEN.....	9
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.....	10
1.1 <i>El riego con agua residual en el Valle de Tula.....</i>	10
1.2 <i>Estudios sobre contaminantes emergentes realizados en el Valle de Tula.....</i>	13
1.3 <i>Justificación del estudio.....</i>	13
HÍPOTESIS.....	15
<i>Objetivo General.....</i>	15
<i>Metas.....</i>	15
<i>Alcances.....</i>	15
CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO.....	16
2.1 <i>Contaminantes emergentes.....</i>	16
2.1.1 <i>Definición.....</i>	16
2.1.2 <i>Fuentes de contaminantes emergentes.....</i>	18
2.1.3 <i>Fármacos.....</i>	19
2.1.4 <i>Presencia ambiental y efectos en el ecosistema.....</i>	21
2.1.5 <i>Uso de los contaminantes en estudio.....</i>	23
2.5.1.1 <i>Naproxeno.....</i>	23
2.5.1.2 <i>Triclosán.....</i>	24
2.5.1.3 <i>Carbamazepina.....</i>	24
2.2 <i>Factores que influyen en la fotodegradación de fármacos.....</i>	25
2.2.1 <i>Hidrofobicidad.....</i>	25
2.2.2 <i>Volatilidad.....</i>	25
2.2.3 <i>Constante de disociación ácida (pka).....</i>	25
2.3 <i>Procesos naturales de eliminación de los fármacos en el ambiente.....</i>	26
2.3.1 <i>Procesos bióticos.....</i>	27
2.3.1.1 <i>Biodegradación Aerobia.....</i>	27
2.3.1.2 <i>Biodegradación Anaerobia.....</i>	28
2.3.2 <i>Procesos abióticos.....</i>	28
2.3.2.1 <i>Hidrólisis.....</i>	28
2.3.2.2 <i>Sorción.....</i>	29
2.3.2.3 <i>Óxido-reducción.....</i>	29
2.3.2.4 <i>Fotodegradación.....</i>	30
2.4 <i>Fotodegradación.....</i>	30
2.4.1 <i>Descripción del proceso fotodegradación.....</i>	30
2.4.2 <i>Cromóforos.....</i>	32
2.4.3 <i>Fotodegradación en agua.....</i>	34
2.4.4 <i>Fotodegradación en suelo.....</i>	35
2.4.5 <i>Cinética de fotodegradación.....</i>	36
CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA.....	38
3.1 <i>Selección de los compuestos estudiados.....</i>	38
3.2 <i>Diseño Experimental.....</i>	39
3.3 <i>Muestreo y caracterización de las matrices ambientales.....</i>	40
3.3.1 <i>Muestreo.....</i>	40
3.3.2 <i>Caracterización de matrices.....</i>	43
3.3.2.1 <i>Agua.....</i>	43
3.3.2.2 <i>Suelo.....</i>	46
3.4 <i>Estudio de fotodegradación.....</i>	47
3.4.1 <i>Estudio de fotodegradación directa.....</i>	48

3.4.2 Estudio de fotodegradación natural.....	49
3.4.2.1 Agua residual y agua de manantial.....	49
3.4.2.2. Suelo.....	49
3.5 Estudio del efecto de los cromóforos sobre la fotodegradación.....	50
3.5.1 Efecto de la materia orgánica en agua.....	51
3.5.2 Efecto de los iones nitrato en agua.....	52
3.5.3 Materia orgánica en suelo.....	52
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	54
4.1 Espectro de absorción de la luz solar de los fármacos.....	54
4.2 Caracterización de las matrices.....	55
4.2.1 Agua.....	56
4.2.2 Suelo.....	56
4.3 Fotodegradación en matrices acuáticas.....	60
4.3.1 Fotodegradación directa (agua HPLC).....	60
4.3.2 Fotodegradación natural.....	60
4.3.2.1 Fotodegradación de contaminantes emergentes presentes en el agua residual.....	65
4.3.2.1 Fotodegradación de contaminantes emergentes presentes en agua de manantial..	68
4.4 Fotodegradación de fármacos en la matriz suelo.....	71
4.5 Influencia de los cromóforos sobre la velocidad de reacción de la fotodegradación.....	73
4.5.1 Materia Orgánica Disuelta (MOD) en agua.....	74
4.5.2 Efecto de la materia orgánica en suelo.....	75
4.5.3 Iones Nitrato disueltos en agua.....	77
4.6 Modelación de la velocidad de fotodegradación.....	79
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES.....	85
CAPÍTULO 6. REFERENCIAS.....	87
ANEXOS.....	97
Anexo I. Descripción del método analítico para la determinación de contaminantes emergentes en agua.....	97
Anexo II. Descripción del método analítico para la determinación de contaminantes en suelos.....	100
Anexo III. Resultados experimentales de la irradiación de matrices acuáticas.....	101
Anexo IV. Resultados experimentales obtenidos de la irradiación de la matriz suelo.....	102
Anexo V. Resultados experimentales de la variación de concentración de cada fármaco a diferentes concentraciones de MOD.....	103
Anexo VI. Resultados experimentales de la irradiación del suelo sin materia orgánica.....	104
Anexo VII Resultados experimentales de la variación de la concentración de cada fármaco a diferentes concentraciones de iones nitrato.....	105
Anexo VIII Coeficiente de correlación de cada cinética de fotodegradación.....	106
Anexo IX. Regresión lineal de las cinéticas de fotodegradación de todos los compuestos en las matrices empleadas.....	107

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla		Página
Tabla 1.1	Distritos de Riego en México que emplean agua residual.....	11
Tabla 2.1	Ejemplos de contaminantes emergentes.....	17
Tabla 2.2	Investigaciones de residuos farmacéuticos.....	21
Tabla 2.3	Toxicidad de fármacos en el ambiente acuático.....	23
Tabla 2.4	Propiedades fisicoquímicas de los compuestos seleccionados.....	26
Tabla 2.5	Cromóforos típicos para algunos grupos orgánicos.....	34
Tabla 3.1	Concentración de los compuestos estudiados en las matrices seleccionadas.....	39
Tabla 3.2	Diseño experimental para evaluar el efecto de la materia orgánica disuelta y los iones nitrato en la fotodegradación en medio acuoso.....	40
Tabla 3.3	Parámetros determinados y técnicas empleados para caracterizar el agua residual y de manantial.....	44
Tabla 3.4	Parámetros determinados y métodos empleados para caracterizar al suelo.....	46
Tabla 4.1	Calidad físico química del agua residual utilizada en este estudio de fotodegradación y la reportada en la literatura para estudios similares	58
Tabla 4.2	Caracterización del agua de manantial empleada y comparación con otras matrices acuáticas superficiales.....	60
Tabla 4.3	Caracterización de la matriz suelo y comparación con lo reportado en otros estudios.....	70
Tabla 4.4	Fotodegradación de los contaminantes en diferentes matrices acuáticas.....	75
Tabla 4.5	Fotodegradación de los fármacos a diferentes concentraciones de MOD.....	76
Tabla 4.6	Fotodegradación de los fármacos con y sin MO presente.....	77
Tabla 4.7	Concentración relativa (C_T/C_0) en función del tiempo de los fármacos en soluciones con diferentes concentraciones de iones nitrato.....	79
Tabla 4.8	Coefficientes de rapidez de reacción y tiempos de vida media de los compuestos estudiados para matrices acuáticas.....	80
Tabla 4.9	Coefficientes de rapidez de reacción de fotodegradación y tiempos de vida media de los compuestos estudiados para diferentes concentraciones de MOD.....	81
Tabla 4.10	Coefficientes de rapidez de reacción de fotodegradación y tiempos de vida media de los compuestos estudiados para diferentes concentraciones de iones nitrato.....	82
Tabla 4.11	Comparación de los tiempos de vida media y coeficientes de rapidez de reacción de fotodegradación en las matrices acuáticas.....	83
Tabla 4.12	Coefficientes de rapidez de reacción de fotodegradación y tiempos de vida media de los compuestos estudiados en suelo con y sin materia orgánica.....	85

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura		Página
Figura 1.1	Ubicación de los diferentes cuerpos de agua en el Valle de Tula.....	12
Figura 1.2	Radiación Solar en el Valle de Tula, en diferentes épocas del año 2010.....	14
Figura 2.1	Rutas de entrada de un fármaco al ambiente para países en vías de desarrollo.....	18
Figura 2.2	Fuentes de contaminantes emergentes al subsuelo.....	19
Figura 2.3	Procesos de eliminación de contaminantes emergentes en el ambiente.....	27
Figura 2.4	Distribución de la radiación solar.....	31
Figura 3.1	Ubicación de los sitios de muestreo.....	41
Figura 3.2	Emisor Central.....	42
Figura 3.3	Manantial “Cerro Colorado”.....	43
Figura 3.4	Rancho “Las Palmas”.....	44
Figura 3.5	Diagrama del método para la cuantificación de contaminantes emergentes en agua.....	45
Figura 3.6	Diagrama del método para la cuantificación de contaminantes emergentes en suelo.....	47
Figura 3.7	Simulador solar SUNTEST CPS+, ATLAS.....	48
Figura 3.8	Irradiación de las muestras de agua HPLC.....	49
Figura 3.9	Irradiación de las muestras de suelo.....	51
Figura 4.1	Representación gráfica de los espectros de los compuestos y la irradiación solar.....	55
Figura 4.2	Concentración relativa (C_T/C_0) de los fármacos, pH y COT a diferentes tiempos de irradiación.....	62
Figura 4.3	Cuatro posibles fotoproductos del naproxeno, en agua destilada.....	63
Figura 4.4	Fotoproductos posibles del triclosán.....	63
Figura 4.5	Estructuras propuestas para los fotoproductos de la carbamazepina en agua HPLC.....	64
Figura 4.6	Concentración relativa (C_T/C_0) de los fármacos y pH en función del tiempo en agua residual.....	67
Figura 4.7	Fotoproductos del triclosán en agua residual.....	67
Figura 4.8	Concentración relativa (C_T/C_0) de los fármacos valores de pH en función del tiempo.....	69
Figura 4.9	Distintas formas del triclosán, dependientes del pH en agua superficial.....	69
Figura 4.10	Concentración relativa (C_T/C_0) de naproxeno, carbamazepina y triclosán en suelo.....	70
Figura 4.11	Concentración relativa (C_T/C_0) de los fármacos en suelo sin materia orgánica.....	73
Figura 4.12	Concentración relativa (C_T/C_0) de fármacos e iones nitrato a diferentes tiempos de irradiación.....	79

El presente trabajo aborda el estudio de fotodegradación de los contaminantes emergentes naproxeno, carbamazepina y triclosán en diferentes matrices.

La fotodegradación de dichos compuestos se evaluó a nivel laboratorio en medio acuoso y en medio sólido, empleando un simulador solar SUNTEST CPS+, ATLAS. El cual está equipado con una lámpara de Xenón de 1500 Watts, que abarca la zona de irradiación de luz visible y ultravioleta con longitud de ondas de 290 a 800 nm y una dosis acumulada de 3600 KJ m^{-2} , esto con el fin de reproducir lo que ocurre en campo en distintas matrices acuáticas y sólidas.

Para el estudio se emplearon tres matrices ambientales: agua residual, agua de manantial y suelo regado con agua residual sin tratamiento previo, todas provenientes del Valle de Tula. Para una mejor comprensión de cómo actúan los cromóforos en el ambiente, se utilizan matrices sintéticas de materia orgánica e iones nitrato para el medio acuático y una matriz de suelo sin materia orgánica para el medio sólido.

En el caso del suelo, se estudió solo la fotodegradación en capas menores a 4 mm, en un suelo tipo Pheozem donde se estableció la influencia de la materia orgánica particulada sobre la velocidad de fotodegradación.

El proceso de fotodegradación se estableció mediante el porcentaje de conversión de cada compuesto obtenido en las diferentes matrices y por medio de la determinación de la cinética de fotodegradación a través de los coeficientes de reacción de fotodegradación y los tiempos de vida media para cada compuesto.

El triclosán mostró una mayor fotodegradación en todas las matrices ambientales (agua residual, agua de manantial y suelo), seguido por el naproxeno y el que menor fotodegradación presenta es la carbamazepina, esto es por su forma de disociación del compuesto en medio acuoso.

La fotodegradación es más lenta en matrices naturales que en agua grado HPLC. Ello ya que en los medios naturales existen cromóforos capaces de desacelerar este proceso. Con respecto al suelo se observa una mayor fotodegradación de los tres contaminantes en ausencia de la materia orgánica particulada, debido a que en ausencia de materia orgánica existe poca adsorción de los compuestos hacia la fase sólida condición que favorece la absorción de la luz solar.

Las cinéticas de fotodegradación en su mayoría son descritas por un modelo cinético de pseudo primer orden y se observa para el medio acuático que la materia orgánica disuelta disminuye la velocidad de fotodegradación, mientras que los iones nitrato la incrementan.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.

En este capítulo se describe la importancia del fenómeno de fotodegradación para fines de fotodegradación de fármacos contenidos en las aguas residuales empleadas en el riego de cultivos, en los suelos receptores de dichas aguas y en las aguas naturales que pueden ser contaminadas por el agua de riego. En paralelo, se presentan los antecedentes que dieron origen al desarrollo del dicho estudio.

1.1 El riego con agua residual en el Valle de Tula

A nivel mundial, México es el segundo país que usa agua residual para riego agrícola, después de la República Popular de China (Jiménez y Asano, 2008). En México esta práctica tiene presencia en los estados de Hidalgo, Michoacán, Morelos, Veracruz, Puebla, Tlaxcala y Estado de México, Chihuahua y otros, (Tabla 1.1), entre los cuales destaca el Valle de Tula, en el estado de Hidalgo, siendo la mayor área de riego con agua residual cruda en el mundo (Lugo-Morín, 2009; Mara y Cairncross, 1989). Esta agua proviene de la Ciudad de México, la cual es principalmente de origen municipal, dando como resultados un promedio anual de $45 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ de aguas residuales (Jiménez y Marín, 2004).

Desde 1912 estas aguas se utilizan para el riego, distribuyéndose hasta la actualidad por medio de un sistema de túneles, presas y canales (IDRC, 2002 y Mara, 1989). Posterior al riego, sucede la infiltración de las aguas negras, que tiene como resultado el aumento del agua subterránea y surgimiento de manantiales, cuya calidad es significativamente mejor a la del agua residual, a tal grado que esta es suministrada a la población como agua para consumo (Jiménez *et al.*, 2005).

El agua residual es muy valorada por los agricultores, por su fácil disponibilidad y su efecto acrecentador de la productividad agrícola, debido a su alto contenido de materia orgánica (demanda bioquímica de oxígeno) y nutrientes. No obstante, el uso indiscriminado genera riesgos para la salud pública (pudiendo ser el medio de introducción de contaminantes a las cadenas alimenticias) o incluso al suelo, reduciendo su fertilidad (Jiménez *et al.*, 2005).

El Valle de Tula coloquialmente llamado Valle del Mezquital se ubica al suroeste del Estado de Hidalgo, aproximadamente a 100 km al norte de la Ciudad de México, con condición semiárida, clima de semiseco a seco, temperatura promedio de 17° C, lluvias menor a 500 mm anuales entre los meses de junio a septiembre es una zona donde las actividades agrícolas se basan en el riego (IDRC, 2002). La zona de cultivo cuenta con más de 100,000 ha, de las cuales 84,500 se riegan con aguas residuales. Dentro de esta zona se encuentran los Distritos de Riego 003, 100 y 112: Tula, Alfajayucan y Ajacuba, respectivamente (CONAGUA, 2006). Los cultivos son en su mayoría alfalfa y maíz, aunque también se cultiva avena forrajera, frijol y trigo (CONAGUA, 2006 y IDRC, 2002).

Tabla 1.1 Distritos de Riego en México que emplean agua residual (CONAGUA, 2007)

Distrito de Riego			Volumen usado (m ³ /s)			Área (ha)
			Total	Tratada	No tratada	
Noreste	010	Culiacán, Sinaloa	0.13	0	0.13	800
	014	Río Colorado, Baja California	0.011	0	0.11	69
	066	Sto. Domingo, Baja California	0.004	0	0.004	22
Norte-Centro	005	Delicias Chihuahua	0.022	0	0.022	589
	009	Cd. Juárez, Chihuahua	3.72	0	0.56	7,503
	017	R. Lago, Coahuila-Durango	0.18	0	0.18	1,600
Noreste-Central	029	Xicoténcatl, Tampico	0.62	0	0.62	2,300
	035	La antigua, Veracruz	0.39	0	0.39	1,000
	082	Río Blanco, Veracruz	9.41	0.08	9.33	13,000
Valle de México	003	Tula, Hidalgo	34.12	0	34.12	57,973
	100	Alfajayucan, Hidalgo	11.85	0	11.85	24,745
	112	Ajacuba, Hidalgo	4.25	0	4.25	8,500
	033	Estado de México	0.6	0	0.6	5,498
	028	Tulancingo, Hidalgo	0.14	0	0.14	300
	088	Chiconautla, México	0.8	0	0.8	3,123
	016	Estado de Morelos	11.7	1.1	9.6	23,000
Balsas-Lerma	013	Estado de Jalisco	4.87	0	4.87	13,077
	020	San Juan del Río, Qro.	0.07	0.07	0	230
	024	C. de Chapala, Mich.	0.2	0	0.2	10,469
	030	Valsequillo, Puebla	8.23	7.2	1.03	20,600
	045	Tuxpan, Michoacán	1.74	0.17	1.57	4,300
	056	Atoyac-Zahuapan, Tlaxcala	0.8	0.24	0.56	3,800
	061	Zamora, Michoacán	0.67	0	0.67	2,000
	068	Tepecuac y Quechul, Guerrero	0.07	0	0.07	100
	087	Rosario-Mezq, Michoacán	9.61	0	9.61	33,080
	097	Lázaro Cárdenas, Michoacán	9.08	0	9.08	21,899
099	Quitupan	0.18	0	0.18	5,000	
Total			113.46	8.86	100.55	264,58

Además, en la zona se encuentran 170 cuerpos superficiales de agua, utilizados por los agricultores para proveerse de recurso hídrico, entre los que se encuentran las presas Endhó, Requena, Vicente Aguirre y Rojo Gómez (IDRC, 2002); así como 206 pozos profundos y alrededor de 40 norias.

Un ejemplo de estos cuerpos de agua es el manantial de Cerro Colorado, el cual suministra de agua a toda la población de esta región (Jiménez *et al.*, 2005 y Jiménez *et al.*, 1997). En la Figura 1.1 muestran algunos cuerpos de agua del Valle de Tula.

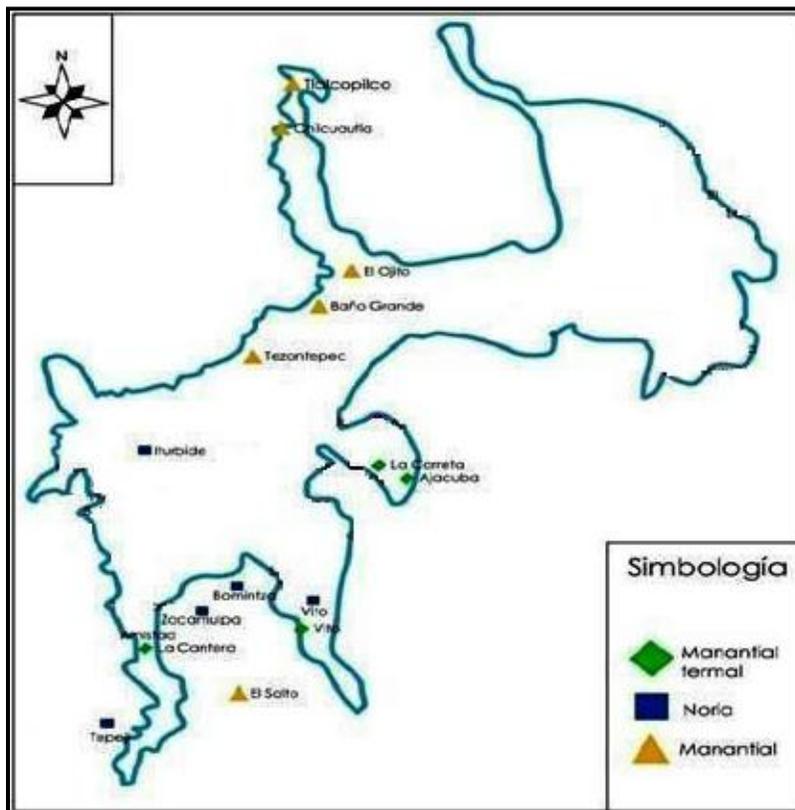


Figura 1.1 Ubicación de los diferentes cuerpos de agua en el Valle de Tula (modificado de Jiménez *et al.*, 2006)

1.2 Estudios sobre contaminantes emergentes realizados en el Valle de Tula

En este apartado se describen las investigaciones más recientes relacionadas con la presencia y destino de contaminantes emergentes en la zona de estudio (Valle de Tula).

En 2007, Siemens *et al.*, determinaron la presencia de 11 fármacos, en agua residual, agua superficial y subterránea en la zona de estudio concluyendo que la concentración de estos contaminantes disminuye a lo largo del recorrido desde la salida de los túneles a los campos de cultivo, hasta ser nula la presencia en agua de manantial.

En 2008, Silva detectó 17 contaminantes emergentes (7 fármacos ácidos y 10 disruptores endócrinos potenciales) en agua residual y pozos, en agua residual, los contaminantes mayormente encontrados fueron los analgésicos naproxeno, ácido salicílico e ibuprofeno.

Durán en 2009, evaluó la presencia y distribución de 12 contaminantes emergentes a diferentes profundidades del suelo regado con agua residual, mostrando como resultado la acumulación de los mismos a través de los horizontes de cada perfil. En este estudio se describe que el triclosán es el compuesto que muestra mayor acumulación en la capa superficial del perfil de los suelos estudiados.

En 2011, Acosta reporta la degradación biológica de contaminantes emergentes a través de columnas (empacadas con suelo Feozem) del Valle de Tula, mostrando que la degradación del naproxeno se ve afectada por el contenido de materia orgánica y arcilla presentes en el suelo; con una fotodegradación del 98%. Por otra parte, Chávez *et al* (2011), reportan el contenido de 18 contaminantes emergentes en los sistemas de distribución del agua residual y algunas fuentes de abastecimiento del Valle de Tula; entre ellos pozos y manantiales.

1.3 Justificación del estudio

Con base en lo antes mencionado, se evidencia que los estudios en el Valle de Tula se enfocaron a determinar la presencia, cuantificación, adsorción al suelo y biodegradación de contaminantes emergentes en diversas matrices, pero, hasta el momento, no se cuenta con estudios relacionados con la fotodegradación, a pesar de ser un proceso que modifica la concentración en las matrices estudiadas. Con base en lo antes expuesto se establece la importante estudiar dicho fenómeno debido a:

- El campo de investigación de fotodegradación de fármacos va en aumento, sin embargo son pocos los autores que reportan la fotodegradación en agua y especialmente en suelo de los compuestos en estudio. Los estudios en el Valle de Tula indican que existe una fotodegradación de fármacos en el agua y suelo, no obstante, no existe un estudio sobre procesos abióticos para la eliminación de estos compuestos.
- Este proceso ocurre en sitios frecuentemente expuestos a la radiación solar; y como se muestra en la Figura 1.2 la energía solar incidente en el Valle de Tula, varió entre 150 y 310 W m⁻², en el año 2010 (INIFAP, 2010), lo que indica que este fenómeno puede darse de manera importante en el sitio.
- Este fenómeno ocurre en sitios expuestos a la radiación solar, como puede ser los canales de distribución del agua residual, manantiales y presas, que se localizan en el área de estudio, así como el suelo regado con agua residual y en cuya superficie se hallan acumulados estos compuestos. Por ello se decidió evaluar la fotodegradación de contaminantes emergentes en las matrices mencionadas.

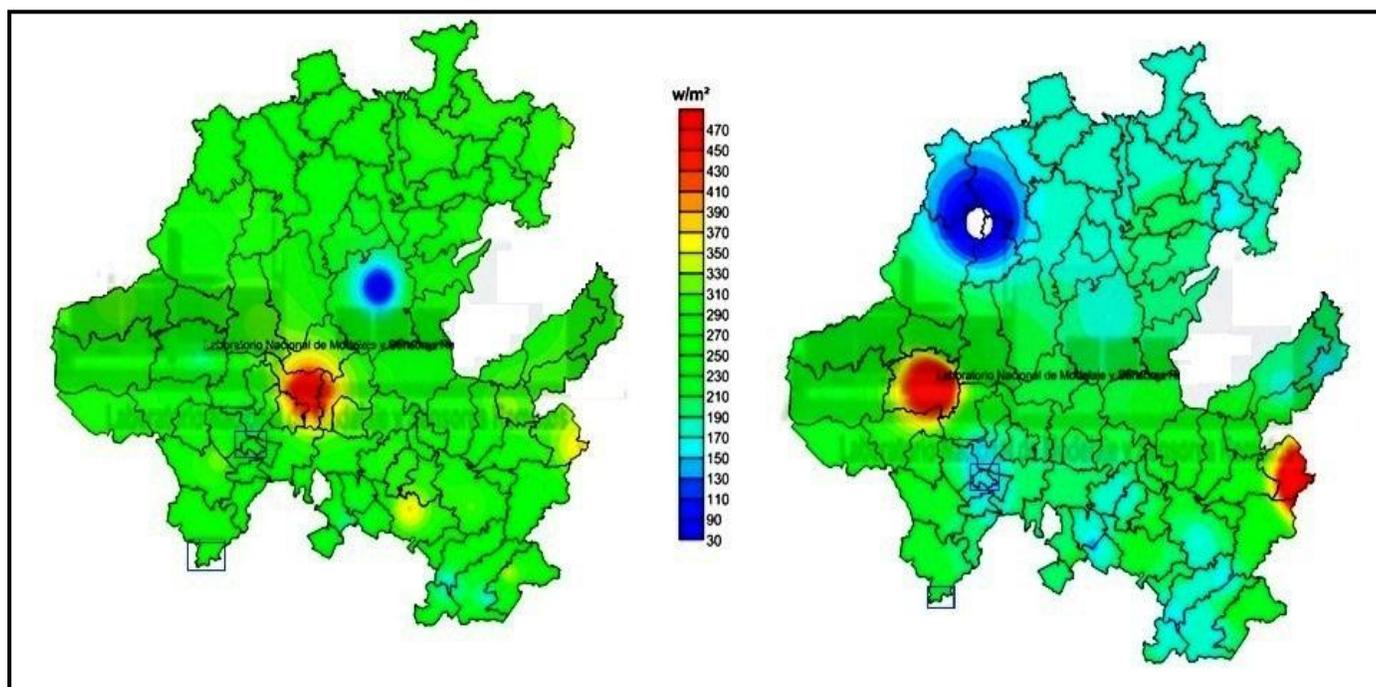


Figura 1.2 Radiación solar en el estado de Hidalgo, en épocas diferentes del año 2010: verano (izquierda) e invierno (derecha)

HIPÓTESIS

Los contaminantes naproxeno, carbamazepina y triclosán contenidos en agua residual y suelo del Valle de Tula se transforman mediante el fenómeno de fotodegradación de forma distinta, mientras que la velocidad de reacción de este fenómeno se modifica en los cuerpos acuáticos por la materia orgánica disuelta e iones nitrato y en el suelo por la materia orgánica particulada.

Objetivo General

Evaluar, por medio de pruebas experimentales en laboratorio, la velocidad de reacción de la fotodegradación de tres fármacos contenidos en el agua residual, agua de manantial y un suelo típico del Valle de Tula, así como evaluar el efecto de la materia orgánica y los iones nitrato presentes en dichas matrices.

Metas

- ✚ Evaluar la velocidad de fotodegradación directa de los compuestos de estudio en matrices ambientales mediante el cálculo de coeficientes de rapidez de reacción y el tiempo de vida media, los cuales serán determinados experimentalmente en el laboratorio.
- ✚ Determinar por separado el efecto de la materia orgánica disuelta y los iones nitrato en la velocidad de reacción de fotodegradación de los tres contaminantes en matrices acuáticas sintéticas.
- ✚ Determinar el efecto que tiene la materia orgánica particulada del suelo en la velocidad de reacción de fotodegradación de los contaminantes en estudio.

Alcances

- ✚ La evaluación de la fotodegradación se limita a tres contaminantes: naproxeno, triclosán y carbamazepina, los cuales en estudios previos se ha determinado su presencia en las matrices de estudio.
- ✚ El trabajo de investigación se llevó a cabo a nivel de laboratorio con la finalidad de identificar las variables clave que intervienen en la velocidad de fotodegradación para este proceso.
- ✚ El efecto de la fotodegradación en suelo solo se analizó para un suelo típico del Valle de Tula (clase Pheozem), el cual ha sido regado con agua residual cruda durante 80 años y abarca solo en un espesor menor a 4 mm.
- ✚ La fotodegradación directa e indirecta fue medida tanto en el agua residual como en el agua de manantial.

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

En este capítulo se incluye información bibliográfica sobre las fuentes, presencia, destino ambiental, así como los efectos potenciales ocasionados por la exposición de los organismos de los contaminantes emergentes, en específico los fármacos,

2.1 Contaminantes emergentes

2.1.1 Definición

Los contaminantes emergentes se definen como compuestos que actualmente no están regulados por reglamentos de calidad del agua, no se tienen estudios previos y se cree tienen efectos ambientales adversos, representando una amenaza para la salud humana (la Farré *et al.* 2008 y Aga, 2008). Estos contaminantes comprenden un grupo diverso de compuestos entre los que se encuentran los fármacos, los productos de cuidado personal, esteroides y hormonas, surfactantes, retardadores de flama, aditivos industriales, aditivos de gasolina, nanomateriales, subproductos de la desinfección, metabolitos y/o subproductos de degradación de los grupos de sustancias anteriores (Tabla 1.1).

Estos contaminantes poseen una gama diversa de propiedades fisicoquímicas, éstos son medianamente polares; lo que trae como consecuencia un comportamiento distinto en cada matriz ambiental. Aunado a ello, éstos compuestos suelen estar presentes en niveles de concentración muy bajo (desde $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ hasta ng L^{-1} para medios acuosos y de mg g^{-1} a ng g^{-1} para medios sólidos), haciendo difícil su detección (Bolong *et al.*, 2009; Aga, 2008 y Kot-Wasik *et al.*, 2007).

Los avances tecnológicos han dado lugar a la fabricación de nuevos compuestos, que incluyen una gran variedad de productos de uso diario doméstico e industrial, que a falta de una regulación, entran al ambiente a un ritmo no controlado, desconociendo su comportamiento químico, por lo que es imprescindible un mayor desarrollo en la investigación, en relación al comportamiento de estos compuestos en el ambiente (Bolong *et al.*, 2009; Zhang *et al.*, 2008 y Carlsson *et al.*, 2006).

Tabla 2.1 Ejemplos de contaminantes emergentes (la Farré et al., 2008)

Grupo	Compuestos
Fármacos	
Drogas ilegales	Anfetamina, cocaína, tetrahidrocanabinol
Antibióticos de uso humano y veterinario	Trimetroprim, eritromicina, lincomicina
Analgésicos, antiinflamatorios	Codeína, ibuprofeno, diclofenaco, ketoprofeno
Medicamentos psiquiátricos	Diazepam
Reguladores de lípidos	Ácido clofibrico, ácido fenofibrico, gemfibrozil
β -bloqueadores	Metropololom timolol
Medios de contraste para rayos X	Lopromida, iopamido, diatrizoato
Productos para el cuidado e higiene personal	
Fragancias	Almizcles nitro, policíclicos y macrocíclicos
Repelentes de insectos	N,N-dietiltoluamida
Antisépticos	Triclosán, clorofeno
Protectores Solares	Benzofenona, alcanfor metilbenceno
Disruptores Endocrinos	
Hormonas y esteroides	Estradiol, estrona, estriol
Retardantes de flama	C10 y C13 cloroalcanos, bisfenol A, hexabromociclododecano,
Aditivos de gasolina	Metil-t-butil éter, ésteres de dialquilo
Agentes y aditivos industriales	Agentes quelantes, sulfonatos aromáticos
Surfactantes y sus metabolitos	Alquifenoles etoxilados, 4-nonilfenol,
Nuevas clases	Productos de la desinfección, nanomateriales

2.1.2 Fuentes de los contaminantes emergentes

Los contaminantes emergentes provienen de diferentes fuentes puntuales entre ellas las aguas residuales municipales, industriales, domésticas, efluentes de farmacia, así como de fuentes no puntuales como la escorrentía de la agricultura, lixiviados de vertederos y rellenos sanitarios. La presencia en estos sitios se debe a las diversas actividades humanas como el consumo y excreción de fármacos usados por los humanos y animales; los productos de aseo personal y fármacos desechados a través de agua de duchas; los residuos de fabricación de estos compuestos; la inadecuada disposición de productos caducos y derrames accidentales (Bolong, 2009; Kümmer, 2009a y Ellis, 2006).

La Figura 2.1 esquematiza las diversas rutas de entrada de los fármacos al ambiente; posterior a su liberación en los sistemas de alcantarillado terminan en plantas de tratamiento de aguas residuales en el mejor de los casos y finalmente, en los sistemas acuáticos naturales. El diagrama también muestra puntos críticos donde se puede aplicar gestión para su legislación.

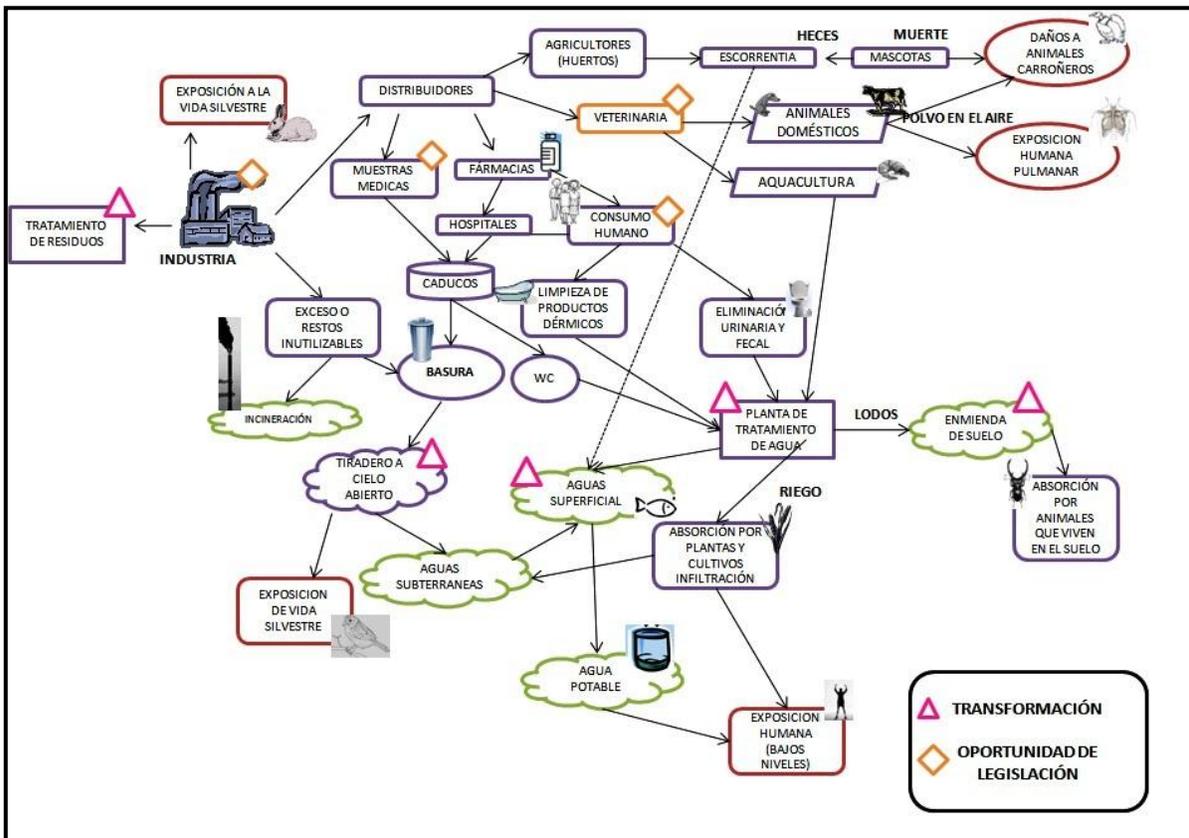


Figura 2.1 Rutas de entrada de los fármacos al ambiente para países en vías de desarrollo (Modificado de Daughton, 2008)

En suelos, la contaminación se efectúa por diversas rutas, entre las cuales se puede distinguir el uso de medicamentos veterinarios, que los animales excretan directamente al suelo; el reúso de lodos o biosólidos de plantas de tratamiento en campos de cultivo como mejoradores de suelo, el agua residual con o sin tratamiento usada en la agricultura. En cualquiera de estos casos los compuestos que alcanzan el suelo pueden quedar retenidos y acumularse, dependiendo de sus propiedades fisicoquímicas; pudiendo afectar al ecosistema y a los humanos a través de la cadena trófica (agua de reúso → suelo → planta → producción de alimentos → toxicidad para humanos; agua de reúso → suelo → planta → animales → toxicidad para humanos) (Barceló, 2008 y Weber *et al.*, 2006).

En la Figura 2.2 se muestran otras formas de introducción de los contaminantes emergentes al ambiente, específicamente al subsuelo, sobresalen los lixiviados de tiraderos a cielo abierto, las fugas de alcantarillado, la infiltración de ríos contaminados hacia los acuíferos y la recarga de los mantos freáticos con agua residual cruda o tratada (Salgot y Folch, 2008).

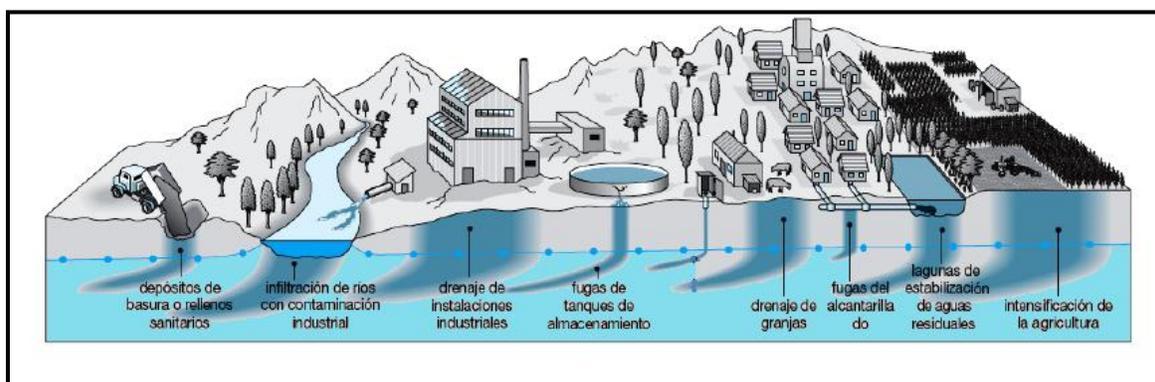


Figura 2.2 Fuentes de contaminantes emergentes al subsuelo (Rodríguez, 2009)

2.1.3 Fármacos

Considerados como un grupo de los contaminantes emergentes, los fármacos se han convertido en una gran preocupación para la comunidad científica, éstos se abordarán en esta tesis, en específico, el naproxeno, carbamazepina y triclosán.

En cuanto a su legislación, los fármacos están siendo considerados por la Agencia Ambiental de los Estados Unidos (USEPA) como posibles candidatos a ser incluidos en la

lista de contaminantes orgánicos prioritarios del agua potable, ejemplo de ellos son el diclofenaco, la carbamazepina y el cloranfenicol.

Por otra parte, en la Unión Europea, actualmente no se han fijado concentraciones máximas permitidas de estos compuestos en el agua potable, pero probablemente en un futuro sean regulados (Barceló, 2008). De los compuestos de estudió el triclosán es el único que se encuentra en la mira de regulación por la USEPA y por Administración de Drogas y Alimentos (FDA, por sus siglas en inglés) (EPA, 2008).

Los fármacos son definidos como sustancias químicas que contienen un compuesto activo que produce un efecto biológico cuando se administra a un ser vivo, esto puede deberse a la prevención, tratamiento sintomático, etiológico o supresivo (Rang, 2008). El grado de metabolismo de los compuestos activos dentro del organismo es muy variado, esto dependerá de los procesos de absorción, distribución y de la salud del receptor (Kümmer, 2009a; Daughton y Ternes, 1999). El problema de encontrar en el ambiente a estos compuestos reside en que no sabemos cuáles son los efectos que producen en organismos para los cuales no fueron diseñados, lo cual puede traer consecuencias impredecibles tal y como se vio en Pakistán con la desaparición de tres especies de buitres (Oaks *et al.*, 2004).

La literatura enfocada al destino de los fármacos en el ambiente suele clasificar a estos, en distintos grupos, ya sea directamente o por sus metabolitos producidos en: analgésicos/antiinflamatorios, antibióticos, antiepilépticos, reguladores de lípidos, β -bloqueantes, medios de contraste de rayos X, anticonceptivos orales, esteroides y otros (Hernando *et al.*, 2006). El campo de investigación de los fármacos en el ambiente es reciente, al respecto la Tabla 2.2 presenta una cronología de investigaciones de las últimas tres décadas en esta área (Kot-Wasik *et al.*, 2007).

Tabla 2.2 Investigaciones de fármacos en el ambiente

Año	Investigación
1981	Detección del ácido clofíbrico (un metabolito del clofibrato) en el ambiente
1997	Determinación de concentraciones residuales de fármacos en aguas residuales hospitalarias, investigaciones de toxicidad causada por antibióticos en el ambiente acuático y avance en la extracción para la determinación de fármacos.
1998	Monitoreo de residuos de fármacos en ríos y aguas residuales en Alemania en la presencia y destino ambiental del diclofenaco -estudios de fotodegradación-.
1999	Determinación de estrógenos en aguas naturales y aguas residuales
2002	Análisis de múltiples sustancias farmacéuticas a nivel de trazas en agua potable
2003	Estudios de fotodegradación de fármacos bajo condiciones ambientales
2005	Determinación de concentraciones residuales de fármacos en muestras sólidas

2.1.4 Presencia ambiental y efectos en el ecosistema

Las aguas residuales sin tratar y los efluentes de plantas de tratamiento, constituyen una de las vías más importantes de introducción al ambiente de productos farmacéuticos. La mayoría de las plantas de tratamiento de agua no fueron diseñadas para tratar este tipo de compuestos, por lo fármacos no son eliminados en su totalidad e inclusive en ocasiones puede aumentar la concentración (influyente < efluente), esto debido a la transformación de los conjugados de estas sustancias producidos en el cuerpo humano – principalmente los glucorónidos y los sulfatos- hacia la sustancia madre (Peuravuori y Pihlaja *et al.*, 2009 y Mutavdzic, 2007).

Algunos fármacos como los antibióticos de uso humano y veterinario se han encontrado acumulados en suelos y sedimentos, donde las concentraciones son significativamente más altas que en sistemas acuáticos debido a la continua acumulación en estos medios (Sung-Chul y Carlson, 2007).

Kinney *et al.*, (2008) demostraron que el reúso de agua residual para el riego de campos agrícolas provoca la presencia y acumulación de contaminantes en el suelo, otra vía de exposición para esta matriz es el uso de lodos utilizados como fertilizantes o mejoradores de suelo (Ternes *et al.*, 2004).

Así mismo, estos fármacos se han encontrado en lixiviados cerca de los rellenos sanitarios, con potencial de llegar a las aguas superficiales, e incluso al agua subterránea (Tolls, 2001 y Daughton, 1999)

Como consecuencia de la contaminación de las aguas superficiales y suelos, los contaminantes pueden infiltrarse hacia el agua subterránea y en algunos casos estar presentes en agua potable, aunque en concentraciones relativamente bajas, pudiendo llegar al contacto con los seres humanos (Ellis 2006, Ternes *et al.*, 2004 y Clara *et al.*, 2004).

En México se han detectado un gran número de contaminantes emergentes en diferentes zonas, por ejemplo en aguas subterráneas de la península de Yucatán debido a la infiltración de aguas residuales que recargan los ecosistemas (Metcalf, 2010); en la zona lacustre de Xochimilco y en la planta de tratamiento de aguas residuales Cerro de la Estrella, que la abastece (Díaz, 2009) y en el Valle de Tula, ya sea en las aguas residuales que se usan para riego, en los suelos receptores o en los cuerpos de aguas naturales productos de la infiltración del agua residual a través del suelo (Chávez *et al.*, 2011, Durán-Álvarez *et al.*, 2009 y Gibson *et al.*, 2007).

Para evaluar el daño potencial que los contaminantes emergentes pueden causar en los ecosistemas acuáticos, se consideran tanto las sustancias originales como los subproductos que resultan de las transformaciones microbianas en las plantas de tratamiento y la degradación abiótica - subproductos que pueden ser más dañinos que los compuestos madre- (Isidori *et al.*, 2005), sin dejar de lado que los fármacos están presentes en forma de mezclas (Cleuvers, 2003).

Los daños a los organismos expuestos se evalúan mediante pruebas de toxicidad aguda¹, utilizando microorganismos, algas, crustáceos y peces (Cleuvers 2003; Ferrari *et al.*, 2003 y Ayscough *et al.*, 2000). En los estudios evaluados la toxicidad reportada que se presenta es muy variada, como se presenta en la Tabla 2.3.

¹ La toxicidad aguda es el grado en el cual una sustancia o mezcla de sustancias puede provocar, en un corto periodo de tiempo o en una sola exposición, daños o la muerte de un organismo (NOM-052-SEMARNAT-2005)

En contraste, los estudios de toxicidad crónica –la cual es más probable que ocurra dado las concentraciones tan bajas a las que se encuentran estos compuestos y su constante presencia en el ambiente- son aún muy escasos.

Los estudios de toxicidad son importantes debido a que los resultados reportan daño multigeneracional y de biomagnificación hasta las especies en el nivel superior de la cadena alimentaria por ejemplo, en el caso de los peces y aves que sirven de alimento a ciertos mamíferos marinos (Bolong, 2009 y Daughton y Ternes, 1999).

Tabla 2.3² Toxicidad de fármacos en el ambiente acuático (Jones *et al.*, 2002)

Sustancia	Extremadamente tóxico	Muy tóxico	Tóxico	Dañino	No tóxico
Analgésicos			D	D, E	
Antibióticos	A	B			
Antidepresivos		D			
Medicamentos cardiovasculares					
Citostáticos		D	C		D, E
Medios de contraste de rayos X		A		D, E	A, B, D, E

Extremadamente tóxico: $EC_{50} < 0.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; Muy tóxico $EC_{50} < 0.1-1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; Tóxico $EC_{50} 1-10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; Dañino $EC_{50} 1-10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y No Tóxico $EC_{50} > 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Grupos taxonómicos sensibles: A (microorganismos); B (algas); C (cnidaria: medusas, corales, gorgonias o anémonas); D (crustáceos); E: (peces)

2.1.5 Usos de los contaminantes en estudio

En este apartado se describen únicamente los distintos usos de los contaminantes emergentes de estudio (naproxeno, el triclosán y la carbamazepina).

² Concentración Efectiva Media (EC50) Concentración experimental que produce el 50% del efecto sobre los organismos en una exposición aguda (Ayscough *et al.*, 2000).

2.1.5.1 Naproxeno

Su nombre científico es: ácido (S)-6-metoxi- α -metil-2-naftalenacético, otros nombres del naproxeno solo son: analgen, daflofen, flanax, flogen y tandax y combinado con otros productos: bifardol, brax, decosimil, deflamox plus.

El naproxeno pertenece al grupo de los fármacos antiinflamatorios no-esteroides (AINE), es un fármaco de venta libre que actúa impidiendo la formación de prostaglandinas y reduce la inflamación y el dolor. La prostaglandina se produce como respuesta a una lesión o a ciertas enfermedades en el organismo. Se utiliza para: artritis reumatoide, artrosis, episodios agudos de gota, síndromes reumatoides, dismenorrea, alteraciones musculares, ataques agudos de migraña, dolor y fiebre.

Las formas de administración de este fármaco es oral (comprimidos, cápsulas y sobres), rectal (supositorios) y tópica (gel y crema); la dosis adecuada de naproxeno puede ser diferente para cada paciente (Thomson, 2008 y Tixier, 2003). De acuerdo con Siemens *et al.*, (2008) este es el fármaco antiinflamatorio más empleado en la Ciudad de México.

2.1.5.2 Triclosán

También conocido como 2,4,4-tricloro-2-hidroxidifeniléter éter fenol, 5-cloro-2-(2,4-diclorofenoxi), 5-cloro-2-(2,4-diclorofenoxi) fenol, Irgasan DP-300 R, Irgaguard B 1000, VIV-20 (EPA, 2008), es un agente antimicrobiano, ampliamente usado en productos para el cuidado personal.

Se encuentra como agente antiséptico en productos medicinales y productos de desinfección, jabones, cremas para la piel, productos dentales (pasta de dientes, enjuague bucal), así como en productos de limpieza, para el hogar o productos textiles como ropa deportiva, zapatos, ropa de cama, alfombras e incorporado en una amplia variedad de productos de plástico en juguetes para niños y utensilios de cocina (Daughton y Ternes, 1999).

2.1.5.3 Carbamazepina

El 5H-dibenzo-[b,f]-azepina-5-carboxamida es un analgésico y antiepiléptico, conocido también como carbazina, es usado para el tratamiento de los trastornos convulsivos y mentales, epilepsia, para tratar el síndrome de abstinencia de drogas, la depresión maníaca y el síndrome de piernas inquietas.

Después de la administración, solo el 1% de la dosis abandona el cuerpo de forma inalterada, la fracción de carbamazepina que no es metabolizada en el cuerpo humano llega a formar hasta 32 metabolitos en el agua residual (Daughton y Ternes, 1999). La excreción por medio de la orina es de 72%, mientras que por vía fecal es de 28%. Los metabolitos identificados son: 10,11-dihidro-10,11-epoxycarbama-zepina, 10,11-dihidro-10,22-dihidroxicarbamazepina, 2-hidroxicarbamazepina, 3 hidroxí-carbamazapina, 10,11-dihidroxicarbamazepina, entre muchos otros (Zhang *et al.*, 2008 y Xiu *et al.*, 2005).

2.2 Factores que influyen en la eliminación de fármacos

La eliminación de los fármacos en el ambiente depende principalmente de propiedades fisicoquímicas de cada compuesto como la hidrofobicidad, volatilidad y la constante de ionización ácida (pK_a), por lo que a continuación se describen brevemente.

2.2.1 Hidrofobicidad

La hidrofobicidad se refiere a la propiedad física de un compuesto químico a ser insoluble y no mezclarse con el agua o medio acuoso, esta propiedad se puede estimar por medio del indicador K_{ow} (coeficiente octanol-agua), que muestra la afinidad de los compuestos hacia el agua; un valor alto de esta constante significa que el compuesto es hidrófobo y con tendencia de ser absorbido en la materia orgánica, mientras que un valor bajo de K_{ow} implica que el compuesto es soluble en agua (Mutavdzic, 2007). En general cuando el $\log K_{ow} < 2.5$ la sorción es baja, mientras que 2.5 la sorción es media, y cuando es mayor a 4 se dice que la sorción es alta (Rogers 1996).

2.2.2 Volatilidad

La volatilidad depende de la presión de vapor y de la constante de la ley de Henry (H_c) (Larson y Weber, 1994) Los fármacos poseen baja volatilidad, lo que significa que la distribución se produce a través de medio acuoso, al estar impedidos para salir. Cuando $H_c > 1$ se considera como volatilización alta y cuando $H_c < 1$ la volatilización se considera baja (Daughton y Ternes 1999; Rogers, 1996).

2.2.3 Constante de disociación ácida (pK_a)

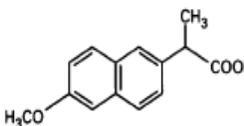
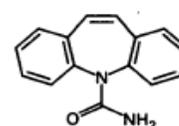
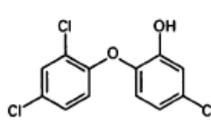
La constante de disociación ácida (pK_a) es controlada por el pH de la solución, los fármacos pueden existir en varios estados (catiónico, neutro o aniónico) a menudo tienen

propiedades muy diferentes, sin embargo, este dato aún no se reporta para todos los fármacos.

El pK_a del suelo es el principal determinante del ambiente en ambos procesos abióticos (hidrólisis y fotólisis) y biológicos que afectan el destino de los contaminantes emergentes, debido que serán sensibles o no a la degradación por su estado de disociación (Hultreng, 2002 y Mutavdzic, 2007). En la Tabla 2.4 se presentan los valores reportados en la literatura de la hidrofobicidad, volatilidad y pK_a de los compuestos en estudio.

Según el estudio realizado por Czaplicka (2006), los compuestos cuyas moléculas se encuentran en su estado iónico son más fácilmente fotodegradables que aquellos que se encuentran en su estado neutro.

Tabla 2.4 Propiedades fisicoquímicas de los compuestos seleccionados

Compuesto	Naproxeno	Carbamazepina	Triclosán
Fórmula Química	$C_{14}H_{14}O_3$	$C_{15}H_{12}N_2O$	$C_{12}H_7Cl_3O_2$
Estructura			
pK_a	4.2 ^c	13.9 ^c	8.1 ^d
pK_{ow}	3.2 ^d	2.4 ^a	4.8 ^d
Presión de Vapor (Pa)	2×10^{-4d}	1.6×10^{-4a}	7×10^{-4d}

a) Zhang, *et al.*, 2008. b) Daughton y Ternes, 1999. c) Jones, *et al.*, 2002. d) Reiss *et al.*, 2002

2.3 Procesos naturales de eliminación de los fármacos en el ambiente.

La eliminación de los fármacos en el ambiente ocurre por medio de procesos bióticos como la biodegradación y abióticos como: hidrólisis, sorción, oxido-reducción y fotólisis; además de ser viable que ocurra la mineralización completa (Kümmerer., 2009b). En la Figura 2.3 se muestran estos procesos, los cuales se describen a continuación.

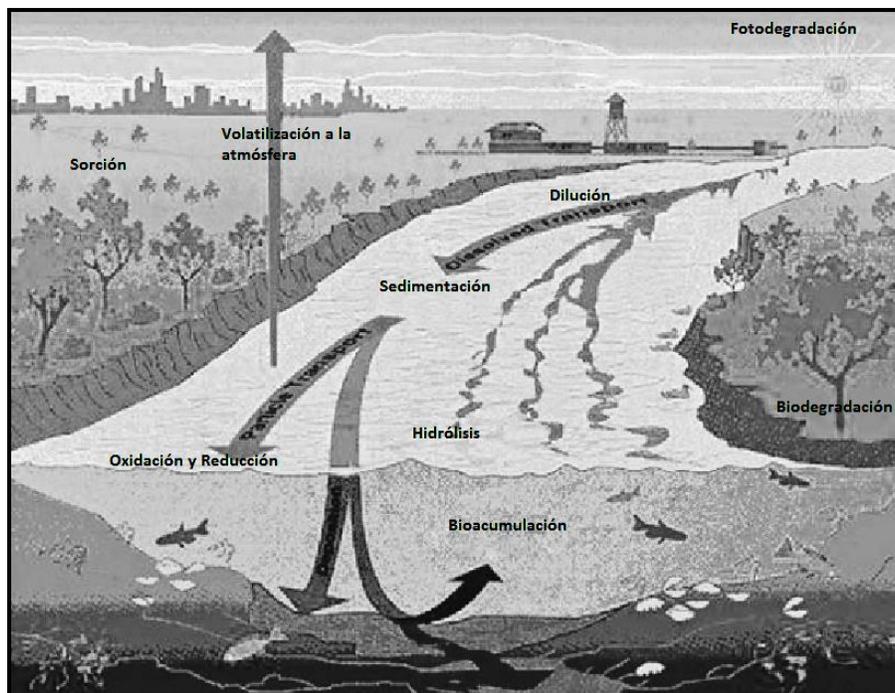


Figura 2.3 Procesos de eliminación de contaminantes emergentes en el ambiente (Reportado por Aga *et al.*, 2008)

2.3.1 Procesos bióticos

La biodegradación es el proceso en el que los organismos participan en reacciones bióticas que descomponen a los compuestos orgánicos en compuestos más. Los diversos organismos pueden tomar a los compuestos como fuente primaria de carbono (metabolismo) o como fuente secundaria de energía en la presencia de otros nutrientes (cometabolismo). En el ambiente es más probable que se de este último proceso, dado la mínima concentración de los compuestos y la presencia de otras moléculas de fácil descomposición (Domènech y Peral 2006; Siegrist *et al.*, 2004).

Cuando este proceso ocurre en cuerpos de agua depende del tipo de organismo, temperatura, pH, concentración del contaminante, disponibilidad de oxígeno (Singh and Ward, 2004).

La transformación por organismos puede ocurrir bajo condiciones aerobias y anaerobias (Siegrist *et al.*, 2004).

2.3.1.1 Biodegradación Aerobia

Es el principal mecanismo biológico que remueve los contaminantes emergentes en agua y suelo, dependiendo de la concentración de oxígeno existente en cada matriz (Yu-Chen

et al., 2010; Al Rajab *et al.*, 2010). Para algunos compuestos, la biodegradación puede llegar hasta la formación de CO₂ y H₂O (Siegrist *et al.*, 2004).; sin embargo, otros compuestos complejos como carbamazepina y los medios de contraste de rayos X no pueden ser biodegradados y tienen una nula mineralización. En el caso de los sistemas de drenaje, estos en condiciones anóxicas y anaeróbicas por lo que se esperaría una biodegradación pobre. Estudios previos establecen que la biodegradación de compuestos en concentraciones tan bajas como los contaminantes emergentes son biodegradados en matrices ambientales a través de cometabolismo, aunque las eficiencias de degradación obtenidas empleando a los contaminantes emergentes como única fuente de carbono han mostrado ser considerables (Lam *et al.*, 2007).

2.3.1.2 Biodegradación Anaerobia

En este mecanismo de biodegradación, los microorganismos emplean otras moléculas como aceptores finales de electrones, (i.e. sulfatos, nitratos, ácidos grasos). Estudios previos han encontrado bajas eficiencias de degradación de contaminantes emergentes en sistemas anaerobios en comparación con los aerobios (Ying *et al.*, 2007; Shibata *et al.*, 2006). En la naturaleza, estas condiciones pueden encontrarse en acuíferos, suelos inundados por largos periodos y ocasiones la zona vadosa del suelo. Algunos estudios han encontrado cierto grado de biodegradación de contaminantes emergentes en agua subterránea bajo condiciones anaerobias, lo cual sugiere que los procesos metabólicos basados en la sulfatorreducción pueden también transformar a estos compuestos bajo las condiciones de algunos acuíferos (i.e. bajas concentraciones de carbono orgánico total y elevada concentración de sulfatos) (Williams *et al.*, 2010). Hasta ahora no ha sido evaluada la degradación de contaminantes emergentes en sistemas metanogénicos o desnitrificantes.

2.3.2 Procesos abióticos

2.3.2.1 Hidrólisis

Se define como una transformación química en la que una molécula orgánica, RX, reacciona con agua, resultando la formación de un nuevo enlace covalente que involucra radicales OH⁻ y el grupo saliente X de la molécula original. La reacción (1) describe la reacción que se lleva a cabo.



Las reacciones hidrolíticas implican un ataque nucleófilo de enlaces del agua sobre el fármaco en solución provocando su inestabilidad (Aulton, 2008 y Larson y Weber, 1994).

2.3.2.2 Sorción

El contacto entre las fases líquida y sólida genera interacciones entre las especies químicas disueltas y el sólido; lo que provoca fenómenos de sorción, muy relevantes en los procesos propios del suelo; puesto que en el suelo y particularmente en el suelo poroso, hay una gran superficie de contacto entre la fase sólida y los componentes disueltos en la fase acuosa (Domènech y Peral, 2006).

La sorción es un proceso que involucra dos mecanismos la absorción y la adsorción. La absorción es por medio de interacciones hidrofóbicas de los grupos alifáticos y aromáticos de los compuestos con la fracción lipofílica de la materia orgánica del suelo (Siegrist *et al.*, 2004).

La adsorción es un proceso importante en el destino de los contaminantes en el suelo; el grado en que los medicamentos pueden ser adsorbidos por las partículas puede variar extensamente, las partículas involucradas, pueden ser las fases sólidas minerales y la materia orgánica natural, dicha adsorción se lleva a cabo a través de interacciones por enlaces de hidrógeno, con los grupos hidroxilos de óxidos y silicatos de la fracción arcillosa; y los grupos carboxilo y fenólico con la fracción húmica del suelo. (Aga, 2008, Domènech y Peral, 2006 y Drillia *et al.*, 2005).

2.3.2.3 Óxido-reducción

Estos procesos son reacciones complementarias, las cuales se producen a través de un intercambio mutuo de iones, en química orgánica, la oxidación es la pérdida de hidrógeno y este es el mecanismo de acción de los antioxidantes. Sin embargo, estos en su mayoría actúan aportando electrones, que son captados por cualquier radical libre para terminar reacciones en cadena (Aulton, 2008). En el ambiente, los procesos reductivos se llevan a cabo en medios ausentes de oxígeno como el subsuelo, los suelos inundados y los acuíferos, mientras que las reacciones de oxidación se dan en abundancia en medios ricos en oxígeno como la capa superficial del suelo y las aguas superficiales, al respecto no se encuentran estudios reportados para los fármacos empleados en este estudio.

2.3.2.4 Fotodegradación

El campo de la fotodegradación, también llamada fotólisis, ha crecido en las últimas décadas. Los primeros compuestos orgánicos reportados en la literatura son los plaguicidas y los estudios con fármacos van en aumento desde 2000; en la siguiente sección se describe detalladamente este proceso, al ser el objeto de este estudio.

La importancia de estudiar la fotodegradación radica en que este proceso contribuye a reducir la acumulación de contaminantes en el suelo, reduce la concentración del compuesto original en sistemas de aguas superficiales y en algunos casos evita la formación de compuestos más tóxicos o incluso permite la mineralización completa (Wolters *et al.*, 2005).

2.4 Fotodegradación

2.4.1 Descripción del proceso fotodegradación

La luz solar es la principal fuente de energía para generar las reacciones de fotodegradación en el ambiente, al ser portadora de energía, a través de partículas o paquetes de energía llamados fotones. En términos químicos, la energía contenida en los fotones de la luz visible y UV son comparables a los observados en los enlaces covalentes de moléculas orgánicas (Larson y Weber, 2007).

La radiación del sol se emite al espacio en todas direcciones y suministra de luz a la tierra. La entrada de energía constante por medio de luz solar es alrededor de 1300 W m^{-2} y aproximadamente 50% de esta energía se refleja de vuelta al espacio por la atmósfera, el resto llega a la superficie de la tierra ya sea directamente, o después de la dispersión causada por las nubes, humo o cualquier otro material particulado.

La luz del Sol, tal como lo percibimos en la superficie de la tierra, se compone de una mezcla de radiaciones visibles e invisibles, caracterizado por diferentes longitudes de onda, su distribución se observa en la Figura 2.4.

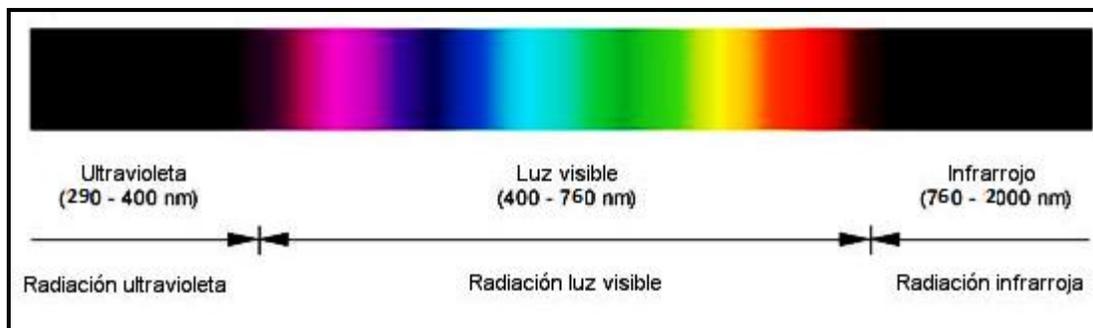


Figura 2.4 Distribución de la radiación solar

Las longitudes de onda más cortas se encuentran en la zona de luz ultravioleta y van de 290 a 400 nm; de 400 a 760 nm se encuentra la región de la radiación de luz visible y el más largo es de 760 a 2000 nm es la zona infrarroja o los rayos de calor.

La intensidad máxima se produce alrededor de 500 nm, en la región visible, es la causante de quemaduras solares, efectos biológicos y es la responsable de la fotodegradación (longitudes de onda >290 nm) de compuestos orgánicos, de acuerdo con Mill (1999); Larson y Weber (1994); Zepp (1977). La irradiación con longitudes de onda por debajo de los 290 nm es retenida en la capa de ozono en la estratósfera.

Los cambios en la distribución de la intensidad de la luz solar varían con la hora del día, la estación del año, altitud, latitud del sitio, el espesor de la capa de ozono atmosférico, la presencia o ausencia de nubes, el humo y las partículas de polvo en la atmosfera (Larson y Weber, 2007 y Zepp, 1977).

La interacción de los compuestos y la luz solar puede ser el inicio de una variedad de reacciones, el inicio de una reacción fotoquímica es la absorción de un fotón por una molécula orgánica, seguido de la conversión de esta a un estado excitado (una nueva configuración electrónica de la molécula con mayor energía potencial que el estado anterior).

Estas reacciones suceden de acuerdo con las leyes de la fotoquímica, la ley de absorción de Grotthus-Draper y la ley de equivalencia fotoquímica de Stark-Einstein. La ley de Grotthus-Draper se refiere a que el cuerpo debe absorber la radiación para realizar la reacción química y la segunda ley explica que un solo fotón (un cuanto) absorbido por cada molécula solo puede producir un cambio fotoquímico en esa molécula. Lo anterior se

cumple cuando: a) existe un solapamiento del espectro de emisión de la luz solar y el espectro de absorción del compuesto y b) la magnitud del flujo total de radiación sea suficiente para efectuar una transformación química (Peuravuori y Pihlaja, 2009; Stangroom *et al.*, 2000; Larson y Weber, 1994).

Las transformaciones fotoquímicas son clasificadas en procesos directos e indirectos (Stangroom *et al.*, 2000). Las sustancias farmacéuticamente activas son susceptibles de ser fotodegradables al absorber luz en el espectro UV-visible, ello debido a la polaridad y estructura química de estas moléculas, las cuales pueden contener ácidos, bases o grupos funcionales (anillos aromáticos, ácidos carboxílicos, fenoles y aminas) capaces de absorber la radiación solar (Peuravuori y Pihlaja, 2009; Frank *et al.*, 2002).

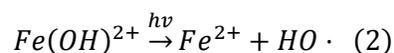
La fotodegradación directa se lleva a cabo cuando la energía emitida es absorbida directamente por el contaminante y es seguida de transformaciones químicas, donde puede ocurrir el reordenamiento estructural o reacciones del estado excitado (Gonçalves *et al.*, 2006; Aguer, 1997 y Zepp, 1977); sin embargo, este proceso es ineficaz a menudo, porque el solapamiento entre los espectros del compuesto y la luz solar es mínimo (Peuravuori y Pihlaja, 2009).

En la fotodegradación indirecta, los compuestos son transparentes a la radiación solar, sin embargo, estos pueden reaccionar por medio de la excitación de cromóforos (Larson y Weber, 1994). Los cromóforos se definen como grupos funcionales de la fotoquímica (poseen enlaces no saturados y anillos aromáticos), que absorben la energía solar quedando en estado excitado. La energía absorbida puede ser transferida a un receptor, o bien pueden iniciar la producción de oxidantes altamente reactivos como el oxígeno singlete ($^1\text{O}_2$), el peróxido de hidrógeno (H_2O_2), el radical hidroxilo (OH^\cdot), el anión superóxido ($^-\text{O}_2$) o el radicales peróxi (ROO^\cdot). Estos oxidantes pueden reaccionar con una molécula del sustrato para efectuar una transformación química (Dimou *et al.*, 2004a y Stangroom *et al.*, 2000).

2.4.2 Cromóforos

Los cationes y aniones más abundantes en aguas naturales y marinas como cloruro, bromuro, carbonato, sulfato, calcio, sodio, potasio, etc. son transparentes a la radiación solar (Larson y Weber, 1994), sin embargo, los complejos de hierro (III) con ligandos

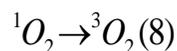
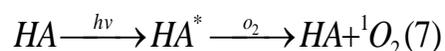
como cloruro, son un ejemplo de cromóforos inorgánicos, donde ocurre la siguiente reacción (2):



Otro ejemplo de cromóforos inorgánicos son los iones nitrato y nitrito que al absorber la luz solar producen radicales libres. Estos iones están presentes en el medio acuático en concentraciones que dependen fuertemente de la ubicación geográfica, así como de las condiciones del medio circundante y de otros cuerpos de agua con los que están en contacto (Neamțu, 2006; Malouki, *et al.*, 2005; Larson y Weber, 1994). Las ecuaciones 3 a 6 muestran las reacciones que suceden.



Un ejemplo de cromóforo orgánico que absorbe luz solar es la materia orgánica disuelta (MOD). La intervención de los cromóforos depende de la naturaleza, cantidad y calidad de las diferentes especies reactivas contenidas en la MOD. Sin embargo esto aún no está bien comprendido (Peuravuori y Pihlaja, 2009; Chiron. *et al.*, 1995); esto puede ser mediante la transferencia de energía de los estados triplete de ácidos húmicos y fúlvicos a las moléculas orgánicas (Aguer, 1997 y Chiron *et al.*, 1995). A continuación se describen las reacciones que ocurren entre unos de los componentes de la materia orgánica: los ácidos húmicos (Aguer, 1997).



En la Tabla 2.5 se muestran enlaces de cromóforos orgánicos que actúan en la naturaleza y la longitud de onda máxima a la que adsorben energía

Tabla 2.5 Cromóforos típicos de algunos grupos orgánicos y longitudes de onda a la que absorben energía (Larson y Weber, 1994)

Cromóforo	λ_{\max}(nm)
C-H o C-C	<180
C=C-C=C	180
Benceno	220
Naftaleno	260
Fenol	310
-COOH	200-210
C=N	<220

2.4.3 Fotodegradación en agua

La fotodegradación en medios líquidos depende de factores como el origen del agua, la turbiedad, el pH y la profundidad (Chaabane *et al.* 2007 y Gonçalves. *et al.*, 2006).

Los procesos fotoquímicos en cuerpos acuáticos son afectados por la radiación solar en la superficie del agua y la transmisión de la luz solar a través del agua, por lo que en aguas translúcidas (aguas naturales) se ha detectado fotodegradación de compuestos orgánicos, sin embargo en las aguas residuales probablemente no ocurra esto, al no poder acceder a mayores profundidades debido a la turbiedad (Zepp, 1977).

En general, la intensidad de la luz que llega a las profundidades en los cuerpos de agua depende de tres factores; el grado de transmisión de la luz a través de la atmósfera, la transmisión del aire-agua y las características ópticas del agua (Larson y Weber, 1994).

La variación del pH define la forma iónica del fármaco por lo que su espectro de absorción cambia y en consecuencia el traslape con el espectro de luz UV se ve modificando, pudiendo ser mayor o menor la fotodegradación (Chaabane *et al.* 2007).

2.4.4 Fotodegradación en suelo

La fotodegradación de contaminantes en el suelo está influenciada por la intensidad de la luz solar, el tipo de suelo, la profundidad, la humedad, la materia orgánica natural del suelo y la actividad microbiana (Gonçalves *et al.*, 2006 y Graebing *et al.*, 2004).

La fotodegradación directa se limita a la capa superficial del suelo (0.2-0.5 mm), en cambio la fotodegradación indirecta se desarrolla en capas ligeramente más profundas, pero solo hasta 1 mm, ya que a mayores profundidades la luz tiene menor capacidad de transmitirse. En ensayos en laboratorio, la irradiación puede penetrar hasta en 2 mm (Cavoski *et al.*, 2007; Gonçalves *et al.*, 2006; Wolters y Steffens, 2005; Frank *et al.*, 2002; Hebert, *et al.*, 1990).

La fotodegradación que ocurre en el suelo se ve influenciada por el contenido de humedad, es decir, cuando el suelo se encuentra húmedo puede disminuir la fotodegradación de los compuestos orgánicos debido al bajo acceso que la luz tiene conforme aumenta la profundidad del suelo. Ello se debe al sellado de las grietas en el suelo.

En contraste, en un suelo seco las partículas de suelo se encuentran más esparcidas y tienen espacios vacíos por donde es posible que la luz se disperse (Graebing *et al.*, 2004 y Frank *et al.*, 2002).

Por otro lado, el contenido de materia orgánica (MO) presente en los suelos, puede retener y proteger a los contaminantes de la luz solar mediante el fenómeno de adsorción. Adicionalmente, Gonçalves *et al.*, (2006) y Dimou *et al.*, (2004 a y b) reportan que la fotodegradación en suelos arenosos es mayor que para suelos arcillosos debido a que los primeros cuentan con una mayor porosidad.

A través de estos procesos de adsorción, algunos compuestos evaden las reacciones fotoquímicas, al no ser expuestos a la luz solar. En este caso, la biodegradación dominará los procesos de eliminación para estos compuestos (la Farré *et al.*, 2008).

2.4.5 Cinética de fotodegradación

La velocidad de la fotodegradación y la formación de fotoproductos dependen de la intensidad y la distribución de longitud de onda de la energía irradiada (Chiron *et al.*, 1995).

En general, en la literatura se reporta que la ecuación que describe la velocidad de fotodegradación de compuestos orgánicos en diferentes aguas naturales esta descrita por una ecuación de primer orden (Dimoua, 2004a), la ecuación se describe a continuación:

$$\frac{dC}{dt} = -k \times c \quad (9)$$

La forma integrada de la ecuación (10) es:

$$C_t = C_0 e^{-kt} \quad (10)$$

Si se aplica ln en ambos lados de la ecuación (11), la ecuación queda como:

$$\ln C_t = \ln C_0 - kt \quad (11)$$

Donde:

C_t es la concentración del compuesto al tiempo t

C_0 es la concentración inicial

k es el coeficiente de rapidez de reacción de degradación.

El tiempo de vida media de una reacción ($t_{1/2}$) corresponde al tiempo en el que la mitad de la concentración inicial de un compuesto es transformada, la cual es descrita por la ecuación (11).

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k} = \frac{0.693}{k} \quad (11)$$

Por otro lado, la fotodegradación indirecta sigue una cinética bimolecular, que en su mayoría es tratada con aproximación de pseudo-primer orden³, en realidad es una reacción de segundo orden, pero uno de los reactivos está presente en mayor cantidad, por lo que su efecto no se logra ver (Peuravuori y Pihlaja, 2009).

Algunos autores reportan que al presentarse un incremento en la concentración de la materia orgánica disuelta (MOD) en aguas naturales y en la presencia de materia orgánica en el suelo, la velocidad de transformación de los contaminantes decrece (Dimou *et al.*, 2004a; Dimoua *et al.*, 2004b; Larson y Weber, 1994).

Sin embargo, algunos autores también reportan que los ácidos húmicos y fúlvicos contenidos en la materia orgánica aumentan la velocidad de fotodegradación, las reacciones suponen una transferencia de energía llevando a la formación de los estados triplete de ácidos húmicos y fúlvicos y con ello a la transferencia de energía hacia las moléculas orgánicas (Sakkas *et al.*, 2002).

Además, los iones nitratos aumentan la velocidad de fotodegradación para algunos compuestos orgánicos, sin embargo, esta contribución puede ser mínima (Neamțu, 2006 y Sakkas *et al.*, 2002).

³ Una reacción de orden superior, simplificada hasta una reacción de primer orden se denomina reacción de pseudo primer orden, solo considera la concentración de un reactivo (Gutsche y Pasto, 1979).

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA

Este capítulo contiene los métodos empleados para la caracterización e irradiación de las muestras. Se describe el procesamiento para determinar la concentración de los compuestos en tres matrices (agua residual, agua de manantial y suelo) una vez irradiado, así como el análisis de los datos generados.

La metodología se desarrolló en las etapas siguientes: a) la selección de los compuestos por estudiar con base en sus propiedades fisicoquímicas y a su presencia en el ambiente, b) la descripción del diseño experimental, c) el muestreo y caracterización de las matrices ambientales, d) la irradiación de las matrices fortificadas⁴ con los compuestos de interés y e) la determinación del efecto ejercido en el fenómeno de la fotodegradación por la materia orgánica disuelta y los iones nitrato en el agua, así como la materia orgánica particulada en el suelo. A continuación cada etapa se describe detalladamente.

3.1 Selección de los compuestos estudiados

La selección de los compuestos se hizo basándose en los siguientes aspectos:

- ✚ Que los compuestos de estudio estuvieran presentes en las tres matrices ambientales de estudio (agua residual, suelo y agua de manantial) como lo demuestra la Tabla 3.1.
- ✚ Que existieran diferencias fisicoquímicas entre los compuestos (por ejemplo pK_a , pK_{ow} , estructura química) para extrapolar con otros compuestos de propiedades similares.
- ✚ Que en la literatura se encontraran reportados efectos a la salud, a esto respecta que los fármacos son tóxicos, (destacando el triclosán por ser causante de la formación de dioxinas).
- ✚ Que el método analítico empleado fuese capaz de determinar a los compuestos de manera individual y en conjunto (cromatografía de gases con detección de masas).

⁴ Se emplea el término fortificado y dopado para indicar que se agrega una cantidad conocida de los fármacos a la muestra.

Por todo ello, para este estudio fueron seleccionados el naproxeno, triclosán y carbamazepina como los compuestos de interés.

Tabla 3.1 Concentración de los compuestos de interés en las matrices estudiadas

Compuesto	Naproxeno	Carbamazepina	Triclosán
Agua residual (ng L ⁻¹)	13620 ^a	200 ^c	1860 ^a
Suelos receptores (ng g ⁻¹)	0.55 ^b	6.48 ^b	4.4 ^b
Agua manantial (ng L ⁻¹)	0.21 ^a	0.9 ^b	0.76 ^a

a) Silva (2008), b) Durán (2009), c) Chávez *et al.*, (2011)

3.2 Diseño Experimental

El diseño experimental constó de dos etapas: en la primera se determinó experimentalmente la velocidad de reacción de la fotodegradación directa en agua grado HPLC y la velocidad de reacción de la fotodegradación en agua residual, agua de manantial y suelo. Ello se hizo irradiando dichas matrices en un simulador solar y tomando muestras a diferentes tiempos, considerando como parámetro de respuesta la concentración de cada uno de los compuestos en cada tiempo.

En la segunda etapa se evaluó el efecto que tiene la presencia de cromóforos como la materia orgánica disuelta y los iones nitrato en agua, sobre la velocidad de fotodegradación. Para ello, se empleó un diseño experimental de dos factores: materia orgánica disuelta (MOD) e iones nitrato, con tres niveles (bajo, medio y alto) como lo establece la Tabla 3.2, como variable de respuesta se empleó la concentración de cada uno de los compuestos estudiados a lo largo del tiempo.

Los tres niveles de concentraciones para la MOD fueron 8, 40 y 80 mg·L⁻¹ medida como Carbono Orgánico Total (COT) y la concentración de iones nitrato en el experimento fue de: 10, 20 y 30 mg·L⁻¹ de KNO₃, dando un total de seis matrices sintéticas.

Tabla 3.2 Diseño experimental para evaluar el efecto de la MOD y los iones nitrato en la fotodegradación en medio acuoso

Factor	Concentración (mg·L⁻¹)
Contenido de MOD	Alto (80)
	Medio (40)
	Bajo (8)
Contenido de iones nitrato	Alto (30)
	Medio (20)
	Bajo (10)

En la matriz suelo se evaluó el efecto que la materia orgánica tiene sobre la velocidad de reacción, utilizando el mismo suelo pero eliminando previamente la materia orgánica contenida (procedimiento que se detalla más adelante).

Para el análisis de los resultados obtenidos se recurrirá a la estadística descriptiva, resumiendo los datos de forma clara mediante Tablas y Figuras, con los resultados obtenidos se calculará el coeficiente de rapidez de reacción de fotodegradación, la velocidad de reacción y el tiempo de vida media, mediante las ecuaciones descritas previamente.

3.3 Muestreo y caracterización de las matrices ambientales

En este apartado se describe el sitio de muestreo, el modo de colección y los métodos para la caracterización de las matrices.

3.3.1 Muestreo

El muestreo de agua residual se realizó el día 27 de septiembre de 2010 mientras que el muestreo de agua de manantial se hizo el 3 de noviembre del 2010, en un horario matutino, con el fin de no variar las concentraciones. En la Figura 3.1 se señala la ubicación de los sitios de muestreo en el Valle de Tula.



Figura 3.1 Ubicación de los sitios de muestreo

Las muestras de agua residual se tomaron desde un punto cercano al portal de salida del Emisor Central, en el municipio Tepeji del Río (Figura 3.2), introduciendo un recipiente de plástico sobre el canal a una profundidad de 30 cm, y extrayendo dos litros de agua residual. Adicionalmente, se tomaron cuatro litros para la caracterización fisicoquímica del agua, así como determinar las concentraciones basales⁵ de los fármacos.

El agua de manantial se colectó de forma manual en el manantial Cerro Colorado en el municipio de Tlahuelilpan (Figura 3.3), extrayendo de la parte superficial del manantial dos litros para los experimentos de fotodegradación y cuatro litros para la caracterización fisicoquímica del agua y para la determinación de las concentraciones basales de los compuestos de interés.

⁵ Concentración basal es aquella concentración natural de un compuesto en un matriz determinada.

Las muestras de agua residual y superficial fueron tomadas en frascos de vidrio color ámbar de 1 litro previamente lavados con agua destilada, metanol grado HPLC para remover cualquier contaminante orgánico presente en las paredes de los recipientes, seguido por la eliminación del carbono remanente mediante calentamiento a 550°C durante 2 horas.



**Figura 3.2 Emisor Central,
(N 10° 57'26", O 99°17'85")**



**Figura 3.3 Manantial, "Cerro
Colorado" (N 20°07'13", O 99° 15'43")**

Todas las muestras recolectadas fueron transportadas al Instituto de Ingeniería en hieleras, manteniéndose a 4°C hasta su empleo en los experimentos.

Una muestra simple de suelo fue tomada en un punto aleatorio de la parcela de estudio en el rancho "Las Palmas", en el municipio de Tlahuelilpan, Hidalgo (Figura 3.4). Este suelo, corresponde a la clase Phaeozem, con una antigüedad de riego con agua residual cruda cercana a los 80 años.

Para la recolección de la muestra primero se removió la capa superficial del suelo con una pala y se procedió a coleccionar ocho kilogramos de suelo en los primeros 20 cm de profundidad del perfil de suelo.

El suelo recolectado se guardó en bolsas de plástico, previamente etiquetadas, evitando el efecto de factores como la humedad exterior, el O₂, el CO₂, la luz solar y el calor y fue trasladado en una hielera, manteniendo una temperatura de 4°C hasta el Instituto de

Ingeniería, donde fueron almacenadas en frascos de vidrio perfectamente cerrados, para disminuir los cambios químicos como lo establece la NOM-021-SEMARNAT-2000.



Figura 3.4 Rancho “Las Palmas”, (N 47°76'21", O 22°25'12")

3.3.2 Caracterización de matrices

3.3.2.1 Agua

Al agua se le caracterizó fisicoquímicamente determinando los parámetros pH, conductividad eléctrica, turbiedad, absorbancia ultravioleta a 254 nm (AUV 254), sólidos suspendidos totales (SST), iones nitrato, iones nitrito, carbón orgánico total (COT) y la concentración de los compuestos naproxeno, triclosán y carbamazepina.

El pH y la conductividad se determinó *in situ*, siguiendo la metodología establecida por los standard methods (AWWA, APHA, WEF, 2006). Previamente, el potenciómetro se calibró empleando una solución buffer de pH 4, 7, 10 y solución estándar de conductividad de $1000 \mu\text{s cm}^{-1}$, respectivamente, entre cada medición el electrodo se enjuagó con agua destilada y secó con un pañuelo desechable, evitando tocar el fondo y paredes del recipiente contenedor.

Tanto el COT, los SST, la AUV 254, la turbiedad y la concentración de iones nitrato y nitritos fueron determinados en laboratorio siguiendo la metodología establecida por AWWA, APHA, WEF, 2005, previo a su determinación, las muestras fueron puestas a

temperatura ambiente, determinando los parámetros dentro de los tiempos establecidos para cada método (no mayor a 2 días).

En la Tabla 3.3 se resumen las técnicas utilizadas para determinar cada uno de los parámetros, los cuales se realizaron por triplicado. Para la medición de COT, AUV 254 y la turbiedad se empleó un blanco con agua destilada.

Tabla 3.3 Parámetros determinados y técnicas empleados para caracterizar el agua residual y de manantial

Parámetro	Técnica	Método
pH	APHA <i>et al.</i> , 2005, 4500-H'B	Diferencia de potencial.
Conductividad	APHA <i>et al.</i> , 2005, 2510 A	Diferencia de potencial.
Turbiedad	APHA <i>et al.</i> , 2130	Nefelometría
AUV 254	APHA <i>et al.</i> , 2005, 5910 A	Absorbancia
SST	APHA <i>et al.</i> , 2005, 2540 D	Gravimetría.
COT	Handbook, HACH, Método 10128	Colorimétrica
Nitratos y nitritos	APHA <i>et al.</i> , 2005, 4110 C	Cromatografía de iones
Contaminantes emergentes	Gibson <i>et al.</i> , 2007 (Figura 3.4)	Cromatógrafo de gases acoplado a detector de masas

La cuantificación de fármacos en las matrices líquidas se realizó con base en lo establecido por Gibson *et al.*, 2007, detallada en el anexo I y resumido de la siguiente manera: el agua se filtró previamente usando filtros de fibra de vidrio de 0.45 µm de diámetro de poro, ello con la finalidad de evitar el taponamiento de los cartuchos utilizados en la extracción en fase sólida

Las muestras filtradas fueron acidificadas usando 200 µL de ácido sulfúrico concentrado y los estándares de recuperación (ácido clofibrato-, 10-11, dihidrocarbamazepina y [¹⁶H₂] bisfenol-A) fueron adicionados, seguido de la extracción en fase sólida, pasando el agua a través de los cartuchos OASIS HLB (200 mg y 6 cm³) previamente acondicionados.

Posteriormente, se hizo la elución en dos fases, la primera con 5.5 mL de una solución buffer (40:60 de acetona-buffer 0.1 M NaHCO₃), para los fármacos naproxeno y carbamazepina y en la segunda fase se empleó 6 mL de acetona para eluir al triclosán.

Eluidos los compuestos, el agua se eliminó mediante una extracción líquido-líquido para los ácidos y el agua remanente de la extracción líquido-líquido se eliminó por medio de la adicción de sulfato de sodio anhidro en ambas fases. Después se concentró por medio de la evaporación con nitrógeno de alta pureza y se adicionaron los estándares internos.

Por último, para la cuantificación de la concentración de los compuestos de interés, estos fueron derivatizados, reacción que se adicionando los agentes derivatizantes MTBSTFA a la fracción de los fármacos ácidos y BSTFA para el compuesto fenólico y después calentando durante 30 minutos a 60°C para ambas fases. El análisis y cuantificación de las concentraciones de los analitos se llevó a cabo usando un cromatógrafo de gases acoplado a un detector de masas, en la Figura 3.5 se muestra, a manera de diagrama las etapas del método de extracción y análisis para la matriz agua.

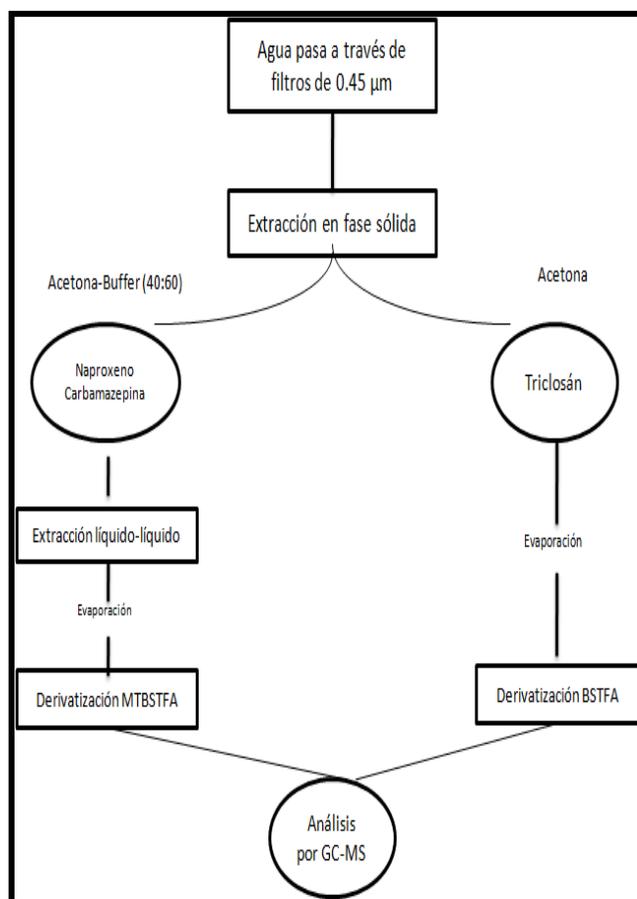


Figura 3.5 Diagrama del método analítico para la cuantificación de contaminantes emergentes en agua

3.3.2.2 Suelo

Para la caracterización fisicoquímica, el suelo muestreado fue secado a temperatura ambiente (20°C) durante 24 horas, luego fue ligeramente triturado y tamizado con una malla de tamaño de poro de 2 mm, esto con el fin de homogenizar lo más posible la muestra. La caracterización del suelo se hizo basándose en los parámetros mostrados en la Tabla 3.4, siguiendo la metodología establecida por la Norma Oficial Mexicana NOM 021 SEMARNAT 2000.

La concentración de los fármacos fue determinada empleando el procedimiento establecido por Durán-Álvarez *et al.*, (2009), en el Anexo II se detalla el procedimiento. Brevemente, 5 gramos de suelo fueron mezclados con 2 gramos de tierra de diatomeas, la mezcla se colocó en celdas de acero inoxidable del equipo de extracción acelerada con disolventes (ASE) y se agregaron los estándares de recuperación (ácido clofíbrico, 10-11, dihidrocarbamazepina y [¹⁶H₂] bisfenol-A), para la extracción de los analitos una mezcla de acetona:hexano:ácido acético (50:50:2, % v/v) fue empleada. Después los extractos fueron evaporados a 50°C hasta un volumen de 3 mL, y se diluyeron con 20 mL de agua grado HPLC.

Tabla 3.4 Parámetros determinados y métodos empleados para caracterizar al suelo

Parámetro	Método
pH	Extracto de saturación ⁶
Conductividad eléctrica	Extracto de saturación
Densidad real	Masa y volumen directo
Materia orgánica	Método de Walkley y Black
Textura	Procedimiento de Bouyoucos
Contenido de humedad	Gravimetría
Contaminantes Emergentes	Durán-Álvarez <i>et al.</i> , 2009

⁶ Determinado en CaCl₂ 0.1M

Posteriormente, se realizó la extracción, elución, concentración y análisis cromatográfico siguiendo la misma metodología que para las muestras acuosas. En la Figura 3.6 se muestra el procedimiento en forma de diagrama.

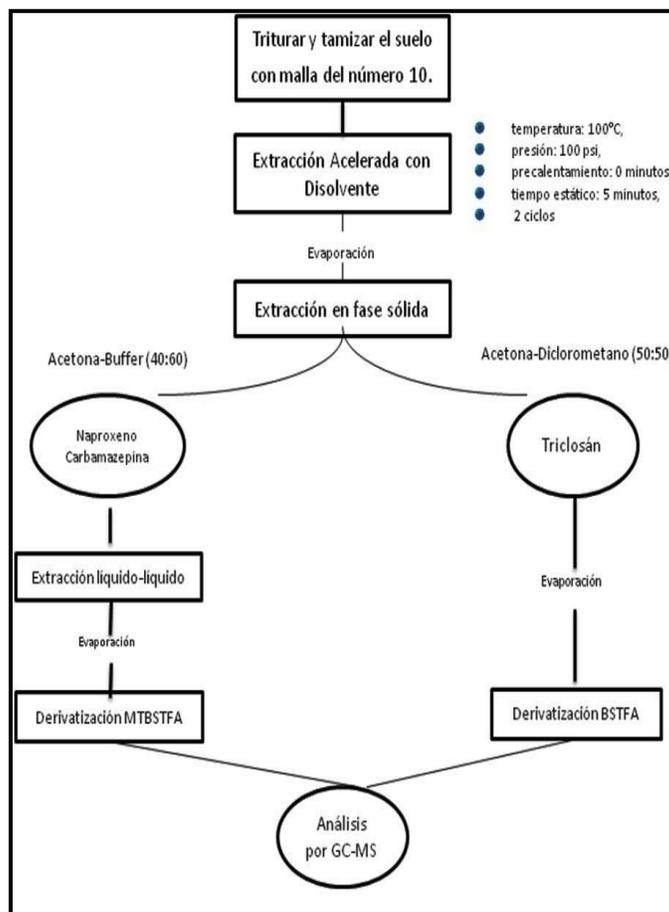


Figura 3.6 Diagrama del método para la cuantificación de contaminantes emergentes en suelo

3.4 Estudio de fotodegradación

Los estudios de fotodegradación se llevaron a cabo empleando un simulador solar SUNTEST CPS+, ATLAS, equipado con una lámpara de Xenón de 1500 Watts, que abarca la zona de irradiación de luz visible y ultravioleta A y B (290 a 800 nm) y una área de exposición de 560 cm² (Figura 3.7)



Figura 3.7 Simulador solar SUNTEST CPS+, ATLAS

Primeramente, se determinó en los laboratorios del Instituto de Ingeniería, el espectro de absorción de cada compuesto en estudio en un espectro de emisión de 280 a 800 nm, empleando un espectrofotómetro HACH (DR 5000).

También se determinó el espectro de radiación solar en el área de estudio, con base en lo establecido por Fernández y Estrada-Cajigal (1983), quienes emplearon un algoritmo con ecuaciones senoidales y mapas de radiación, por lo que este espectro es específico para la zona del Valle de Tula.

Con los resultados anteriores se determinó el traslape de los espectros de cada compuesto con el espectro de la radiación solar, ello con el fin de establecer las longitudes de onda donde se lleva a cabo la fotodegradación.

Posteriormente, se preparó una solución con agua HPLC (500 mL), la cual fue dopada con la mezcla de los compuestos a una concentración de $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de cada fármaco (naproxeno, triclosán y carbamazepina). Esta solución madre sirvió para fortificar las matrices ambientales y sintéticas, controlando así la concentración inicial en el experimento.

3.4.1. Estudio de fotodegradación directa

Para la evaluación de la fotodegradación directa se utilizaron muestras de 100 mL de agua HPLC dopadas con la solución de los fármacos ($1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de cada compuesto), el experimento se realizó por triplicado. Cada una de las muestras, se colocó en vasos de precipitados de vidrio y se irradió a tiempos de contacto de 0, 5, 10, 20, 30, 60 y 120

minutos, bajo un espectro de 280 a 800 nm en toda la experimentación, con una dosis acumulada de 3600 KJ m⁻² transcurridos los 120 minutos.

En paralelo, se corrieron dos blancos a fin de discriminar el efecto de la degradación biótica y la sorción a las paredes del recipiente contenedor. Estas muestras se mantuvieron en la oscuridad; durante 30 y 120 minutos (se eligieron estos tiempos para evaluar en un punto intermedio y al final de la experimentación, si hubo una disminución de la concentración de los fármacos en la oscuridad).

En total se procesaron 23 muestras (3 muestras por cada uno de los 7 tiempos de contacto, mas 2 blancos). En la Figura 3.8 se muestra el arreglo de las muestras de irradiación de agua HPLC.

Transcurrido el tiempo de irradiación correspondiente, la concentración final de los fármacos fue determinada en cada una siguiendo la metodología previamente descrita. De forma paralela en cada una de las muestras irradiadas se determinó el contenido de COT y pH como parámetros de seguimiento de la reacción.



Figura 3.8 Irradiación de las muestras de agua HPLC

3.4.2 Estudio de fotodegradación natural

3.4.2.1 Agua residual y agua de manantial

Para el estudio de la fotodegradación de los fármacos en matrices ambientales se corrieron en paralelo dos experimentos, en uno se empleó agua residual y en el otro agua de manantial. En cada caso se utilizaron submuestras de 100 mL de la matriz que fueron

colocadas en vasos de precipitados y fortificadas con la mezcla de los fármacos preparada previamente hasta alcanzar una concentración de $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de cada uno de los fármacos.

Posteriormente, las submuestras fueron irradiadas a tiempos de contacto de 0, 5, 10, 20, 30, 60 y 120 minutos, bajo un espectro de 280 a 800 nm en toda la experimentación con una dosis acumulada de 3600 KJ m^{-2} y un tiempo total de 120 minutos. En cada tiempo de contacto se corrió la muestra por triplicado, dando un total de 22 muestras para cada matriz (tres muestras por cada uno de los siete tiempos de contacto y un blanco a 120 minutos).

En cada una de las matrices y una vez finalizado su tiempo de contacto, se procedió a determinar el contenido residual de contaminantes emergentes y el pH siguiendo el procedimiento ya establecido en el estudio anterior.

3.4.2.2. Suelo

Para estos ensayos, un kilogramo de suelo fue fortificado con la mezcla de los fármacos hasta alcanzar una concentración de 1 mg kg^{-1} de masa seca. El suelo se extendió sobre una charola de aluminio y se asperjó con 80 mL de la solución con la mezcla de los compuestos y se agitó con una espátula de acero. A partir del suelo fortificado, se obtuvo submuestras de 8 gramos, las cuales se colocaron en cajas petri de vidrio formando una capa fina de 4 mm de profundidad.

Después, todas las muestras se irradiaron bajo las mismas condiciones experimentales de longitud de onda y dosis acumuladas establecidas para las matrices acuosas sólo que en este caso se utilizó tiempos de exposición al simulador de 0, 5, 10, 20, 30, 60 y 120 minutos (Figura 3.9). Para cada tiempo se trabajaron muestras por triplicado y paralelamente se corrieron 3 blanco a los 30, 60 y 120 minutos, lo que representó un total de 18 muestras.

Transcurrido cada uno de los tiempos de irradiación se tomaron 5 gramos de suelo superficial de cada caja petri, y se procedió a la extracción y determinación de la concentración de los compuestos de interés, este procedimiento se describe en detalle en el Anexo II.



Figura 3.9 Irradiación de las muestras de suelo

3.5 Estudio del efecto de los cromóforos sobre la fotodegradación

En esta sección se describe cómo se prepararon las matrices sintéticas y sus condiciones de irradiación; la sección se divide en los cromóforos de la matriz agua y los cromóforos del suelo.

3.5.1 Efecto de la materia orgánica en agua

Para este ensayo se trabajó con una solución que contenía una mezcla compleja de materia orgánica disuelta (MOD), la cual fue extraída del mismo suelo utilizado en el estudio.

La extracción de la MOD del suelo, consistió en poner en contacto 3 kilogramos de suelo en 6 litros de una solución de CaCl_2 0.01 M, la cual se agitó a 200 rpm durante 12 horas a 25°C ; trascurrido este tiempo el sobrenadante fue separado. El sobrenadante obtenido (2 litros), se centrifugó a 4000 rpm durante 90 minutos y se filtró (utilizando un filtro de 0.22 μm de tamaño de poro) de acuerdo con lo establecido por Zsolnay, (2003) y modificado para las condiciones específicas del estudio.

Seguido, en el extracto filtrado se determinó la concentración de materia orgánica final que fue de 80 mgC L^{-1} y con ella se prepararon diluciones 1:2 y 1:8; resultando concentraciones de 40 y 8 mgC L^{-1} respectivamente. Con cada dilución se prepararon 12 submuestras (2 para cada uno de los 6 tiempos de irradiación probados) de 100 mL.

Posteriormente, cada submuestras fue fortificada con la mezcla de los compuestos hasta llegar a una concentración de 1 mg L^{-1} de cada uno y se irradiaron bajo las mismas condiciones descritas en los ensayos con agua HPLC, tomando muestras a los 2.5, 5, 10, 30, 60 y 120 minutos de irradiación, así como al inicio del ensayo. En cada tiempo fueron determinados los parámetros pH y la concentración de fármacos siguiendo la metodología previamente establecida. Paralelamente se corrieron 3 blancos a los tiempos 30, 60 y 120 minutos, estos se mantuvieron en la oscuridad.

3.5.2 Efecto de los iones nitrato en agua

El efecto de los iones nitrato sobre la velocidad de fotodegradación de los compuestos se evaluó mediante matrices sintéticas que consistieron en preparar 2 litros de solución de nitrato de potasio en agua destilada a concentraciones de 10, 20 y $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de nitrato de potasio.

Para cada concentración probada se prepararon 19 submuestras de 100 mL (3 para cada uno de los 6 tiempos y 1 como blanco), las cuales fueron fortificadas con la mezcla de los 3 compuestos a una concentración de $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de cada uno. Las muestras fueron irradiadas bajo las mismas condiciones descritas en la sección 3.4.1 (pruebas con gua HPLC), tomando muestras después de 2.5, 5, 10, 30, 60 y 120 minutos, así como al inicio del experimento.

El decaimiento en la concentración de nitratos y la producción de iones nitrito a lo largo del ensayo de irradiación fueron medidos como parámetros de seguimiento

3.5.3 Materia orgánica en suelo

Para medir el efecto que tiene la materia orgánica particulada del suelo sobre la velocidad de reacción de fotodegradación, se compararon los resultados del suelo empleado anteriormente (apartado 3.4.2.2) contra los resultados de suelo con las mismas características pero sin materia orgánica natural.

Para eliminar la materia orgánica del suelo se añadieron 300 mL de peróxido de hidrógeno al 30% a 120 gramos de suelo y se agitó con una varilla de vidrio, iniciando un burbujeo, seguido de la evaporación a sequedad. Este procedimiento se repitió hasta que al agregar peróxido el burbujeo de la solución fuera nulo y el contenido de carbono orgánico total del suelo fue determinado.

Una vez oxidada la materia orgánica del suelo, 15 submuestras de 8 gramos (2 para cada uno de los tiempos probados y un blanco) fueron preparadas, estas fueron previamente fortificadas con la mezcla de los compuestos hasta llegar a una concentración inicial de 1 mg kg⁻¹ de masa seca, siguiendo el procedimiento antes descrito.

Las submuestras fueron irradiadas bajo las mismas condiciones que el suelo con materia orgánica (sección 3.4.2.2), y muestras sacrificables fueron tomadas de la capa superficial del suelo, por triplicado, tras 5, 10, 20, 30, 60 y 120 minutos, así como al inicio del experimento. En cada muestra, la concentración de los compuestos fue determinada empleando el mismo método analítico que para el suelo con materia orgánica (Anexo II).

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos durante la experimentación y la discusión de la misma. El capítulo se divide en seis apartados, en el primero se presentan los espectros de los fármacos de estudio y el espectro de radiación solar, con el fin de establecer en qué longitudes de onda ocurre el proceso de fotodegradación de los fármacos. El segundo apartado trata de la caracterización general de las tres matrices empleadas en la experimentación. El tercer y cuarto apartado contienen los resultados de los ensayos de fotodegradación directa y natural en las matrices ambientales. Finalmente, en el quinto apartado se presentan los resultados de la fotodegradación de los fármacos en agua sintética y las cinéticas de fotodegradación resultantes para cada matriz.

4.1 Espectro de absorción de la luz solar de los fármacos

La Figura 4.1 presenta los espectros de absorción de los tres fármacos a pH de 7; se consideró este valor por ser similar al encontrado en las matrices ambientales. En la misma Figura se muestra el espectro de la irradiancia solar específico para la zona del Valle de Tula, calculado de acuerdo con el algoritmo propuesto por Fernández-Zayas (1983). Cabe aclarar que no se conoce el espectro de irradiación de la lámpara empleada en el simulador solar, por falta del equipo necesario para esta medición; debido a ello es posible que lo concluido en este apartado difiera de lo que ocurre en campo, por ser diferentes los espectros de luz emitidos.

Como se observa en la Figura, el traslapamiento de los espectros correspondientes a cada fármaco con el espectro de la luz solar es diferente, pero de forma general abarcan de 290 nm a 345 nm (radiación UV); al ocurrir estos traslapamientos se establece que, al menos de manera teórica, la fotodegradación de naproxeno, carbamazepina y triclosán puede ocurrir en medio acuoso (Peuravuori y Pihlaja, 2009). Estos mismos autores establecen que la radiación visible (400-760 nm) no es capaz de fototransformar a estos compuestos.

Sin embargo, no es posible saber si esta fotodegradación se lleva a cabo de manera directa o indirectamente mediante la formación de especies excitadas producidas por

otros componentes de la matriz, tal y como se detalla en el apartado 1.4.2. En cuanto a los cromóforos estudiados, los espectros de absorbancia de los iones nitrato se reportan en la zona que abarca la longitud de 300 a 360 nm, donde la máxima absorbancia es a los 304 nm, por lo que en la zona de 300-305 nm puede ocurrir competencias de reacción entre los iones nitrato y los fármacos, de acuerdo con lo establecido por Peuravuori, Pihlaja (2009) y Malouki *et al.*, (2005).

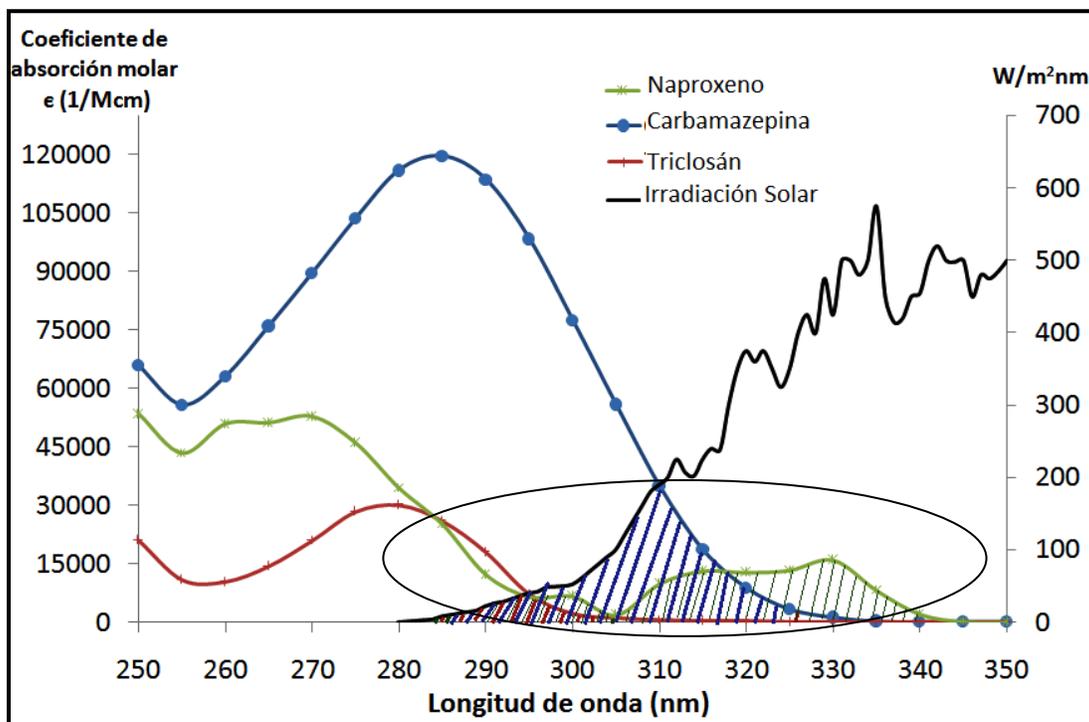


Figura 4.1. Representación gráfica de los espectros de los compuestos y la irradiación solar.

En lo que respecta a la matriz sintética que contiene a la materia orgánica empleada en este estudio, ésta presenta un espectro de absorción de 210 a 400 nm y muestra un traslape con los espectros determinados para los fármacos entre 285-305 nm. En esta zona puede ocurrir una reacción de competencia entre los tres compuestos y los cromóforos contenidos en la MOD, tal y como lo establecen Peuravuori y Pihlaja, (2009).

4.2 Caracterización de las matrices

4.2.1 Agua

Las Tablas 4.1 y 4.2 muestran los resultados obtenidos de la caracterización del agua residual y de manantial, respectivamente. Para fines comparativos, en cada Tabla se incluyen valores reportados por la literatura para matrices similares empleadas en otros estudios de fotodegradación. Al respecto, se debe considerar que los estudios reportados están enfocados en la fotodegradación de contaminantes en aguas superficiales, como ríos y lagos, mientras que para agua residual son aún escasos, pues solo se encontró un estudio sobre fotodegradación en esta matriz.

A partir de la comparación de características físicas y químicas mostrada en la Tabla 4.1 resalta que los parámetros importantes para ser medidos en esta clase de estudios se limitan al pH, la conductividad eléctrica, el contenido de carbono orgánico total (COT) y la concentración de los analitos estudiados. El agua residual empleada en este estudio se distingue por su alto contenido de COT en comparación con lo reportado en la literatura, así como por una elevada turbiedad y contenido de SST, ello se entiende al ser agua residual sin tratamiento. Así mismo, su concentración de iones nitrato es bajo, típico de un agua residual tomada de la red de drenaje. Por lo anterior, se establece que esta agua residual es útil para evaluar el efecto de los cromóforos contenidos en la materia orgánica sobre la fotodegradación de los fármacos.

Las concentraciones de los contaminantes de interés encontradas en el agua residual de estudio son consistentes con aquellas encontradas por Chávez, *et al.*, (2011) y Silva, (2008), quienes han cuantificado a estos contaminantes en el agua residual de la Ciudad de México en diferentes épocas del año; ligeras diferencias fueron encontradas para naproxeno y triclosán (Véase datos en la Tabla 4.2).

Tabla 4.1 Calidad físico química del agua residual utilizada en este estudio de fotodegradación y la reportada en la literatura para estudios similares

Parámetro	Este estudio	Literatura
pH	7.56	7.7
Conductividad ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	1042	850
Turbiedad (UNT)	93	-
AUV 254 (cm^{-1})	0.699	-
SST ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	186	-
COT ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	192	96.8
Iones nitrato ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	7.3	-
Iones nitrito ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	n.d.	-
Naproxeno (ng L^{-1})	6359	8200
Carbamazepina (ng L^{-1})	193	-
Triclosán (ng L^{-1})	1401	-

a) Mezcuca *et al.*, 2004

Los resultados referentes al contenido de fármacos en el agua de manantial de este estudio muestran una mayor concentración a la reportada por Chávez *et al.*, (2011), para el mismo sitio. Así mismo, comparando las concentraciones encontradas en el agua residual y la de manantial, se confirma que estos compuestos son removidos del agua tras su infiltración a través del suelo de la zona (filtración natural).

Para el estudio de la fotodegradación de contaminantes emergentes en aguas superficiales, las propiedades comúnmente medidas son el pH, la concentración de iones (notablemente de nitrato) y el contenido de carbono orgánico disuelto (COD). Al comparar los resultados de la caracterización del agua de manantial usada en este trabajo con aquellos encontrados en la literatura (Tabla 4.2), se observa una alta concentración de iones nitrato –los cuales provienen del lavado del suelo y de la oxidación del nitrógeno amoniacal presente en el agua residual-. Por ello, se infiere que el agua de manantial es representativa para la evaluación del efecto en la fotodegradación de los iones nitrato.

Tabla 4.2 Caracterización del agua de manantial empleada y comparación con otras matrices acuáticas superficiales

Parámetro	Agua de Manantial	Agua de río ^a	Agua de lago ^b	Agua de río ^c	Agua de río ^d	Agua de río ^d
pH	7.30	7.50	5.8	7.6	8	7.84
Conductividad ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	1319	-	73	-	-	1326
Turbiedad (UNT)	2	-	-	-	-	-
AUV 254 (cm^{-1})	0.052	-	-	-	-	-
SST ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	2	-	-	-	-	-
COT ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.6	-	-	-	-	-
COD* ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	1.9 ^e	4.6	40.4	25	8	11.2
Iones nitrato ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	63	22.3	-	9	-	12
Iones nitrito ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	n.d.	-	-	-	-	-
Naproxeno (ng L^{-1})	1.0	-	-	-	-	-
Carbamazepina (ng L^{-1})	7.2	-	-	-	-	-
Triclosán (ng L^{-1})	1.8	-	-	-	-	-

*COD Carbón Orgánico Disuelto. a) Yu-Chen *et al.*, 2005; b) Peuravuori y Pihlaja, 2009, c) Vione *et al.*, 2009, d) Latch *et al.*, 2005 f)

Matamoros *et al.*, 2009 y e) Neira, 2010.

Para el presente estudio se decidió emplear agua residual y agua de manantial por ser estas matrices con características contrastantes. Ello se refleja en el contenido de COT, iones nitrato y capacidad de absorción UV a 254 nm. El agua residual presenta un contenido de COT de $192 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y una AUV de 0.699 cm^{-1} , mientras que en el agua de manantial estos son de $0.6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y 0.052 cm^{-1} , respectivamente. En cuanto a la concentración de iones nitrato el agua residual presentó $7.3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, en contraste con el agua de manantial donde se encontraron $63 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Los valores de SST y turbiedad encontrados en el agua residual ($186 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y 93 UNT, respectivamente) son significativamente mayores cuando se comparan con los encontrados en el agua de manantial ($2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y 2 UNT). Ello indica una mayor presencia de partículas suspendidas como arcilla y materia orgánica. Las características anteriores (SST y turbiedad) destacan debido a que son parámetros que influirán sobre la eficiencia

de penetración de la luz a la profundidad y porque la materia orgánica es un cromóforo que modifica la velocidad de la fotodegradación (Larson y Weber, 1994).

En lo que respecta a turbiedad, en el agua residual es más difícil el acceso de la luz en la profundidad; a diferencia del agua de manantial donde es más factible la distribución de la luz en el fondo (Dunlop *et al.*, 2006). Por lo anterior, existe una disminución de fotodegradación en el agua residual, por ende en el agua de manantial se espera una mayor fototransformación de los fármacos que en el agua residual (Chowdhury *et al.*, 2011). En las matrices empleadas el valor del pH es neutro (7.3 y 7.56), lo cual resulta beneficioso de acuerdo con Chowdhury *et al.*, (2011) que reporta que la fotodegradación máxima se realiza en un pH neutro.

4.2.2 Suelo

En lo que respecta al suelo, la Tabla 4.3 muestra los resultados de la caracterización fisicoquímica del mismo. También para una comparación, la Tabla presenta resultados de textura y contenido de materia orgánica de otras matrices que fueron empleadas en experimentos de fotodegradación reportados en la literatura.

La comparación no incluye a los contaminantes de interés ya que no hay estudios previos que se enfoquen a fármacos presentes en suelo, debido a que el grueso de los estudios está dirigido a la fotodegradación de plaguicidas y herbicidas.

La concentración de los fármacos en el suelo empleado en este estudio es distinto en comparación con lo reportados por Durán, (2009), a saber, mayor para naproxeno y triclosán y menor para carbamazepina (Tabla 3.1).

Las características de relevancia en el proceso de fotodegradación en el suelo son el contenido de materia orgánica, la textura y la humedad del suelo. Sin embargo, solo se consideran los dos primeros, porque la experimentación se realizó en suelo seco y el proceso de fotodegradación no estará influenciado por la humedad.

Se aprecia una similitud de textura entre el suelo de referencia y el suelo del experimento que reporta un herbicida en cuanto al contenido de materia orgánica, la cual se encuentra

entre los dos valores reportados, con esto observamos que el análisis de resultados se puede hacer comparando estos experimentos.

Tabla 4.3 Caracterización de la matriz suelo y comparación con lo reportado en otros estudios

Parámetro	Fármacos estudiados	Plaguicida ^a	Herbicida ^b
pH	8.0	5.28	7.5
Conductividad eléctrica ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	1651	700	300
Densidad real (g cm^{-3})	1.2		
Contenido de humedad (%)	11.8	1.12	
Materia Orgánica (%)	4.5	5.09	1.94
Textura	Franco-arcillosa	Franco-arenoso	Franco-arcillosa
Naproxeno (ng g^{-1})	2.4		
Carbamazepina (ng g^{-1})	6.2		
Triclosán (ng g^{-1})	9.7		

a) Gonçalves *et al.*, 2006 b) Dimou *et al.*, 2004b.

4.3 Fotodegradación en matrices acuáticas

En este apartado se presentan los resultados experimentales de la fotodegradación directa y natural, mediante la cinética de fotodegradación de los fármacos en las matrices de agua HPLC, agua residual y agua de manantial. Los valores puntuales obtenidos a lo largo de la experimentación se reportan en el Anexo III. En este apartado también se presenta la discusión de los experimentos y se hace un comparativo con lo reportado en la literatura.

4.3.1 Fotodegradación directa (agua HPLC)

La Figura 4.2 muestra la fotodegradación en términos de la concentración relativa (C_T/C_0) en función del tiempo para de los fármacos contenidos en el agua grado HPLC fortificada por los tres compuestos, así como la variación del pH y el comportamiento del COT bajo diferentes tiempos de irradiación.

En la Figura se observa una ligera variación de pH (de 6.35 a 6.54), lo que significa que el grado de disociación de los tres compuestos, no varía de forma significativa (Mutavdzic, 2007).

También se observa una disminución de concentración de los tres fármacos a través del tiempo. La relación es descrita mediante una función exponencial, que describe un acelerado descenso de concentración en los primeros minutos de irradiación y un mínimo decremento en los siguientes minutos. Transcurridos los 120 minutos de irradiación, la fotodegradación del triclosán es del 100%, la del naproxeno del 99.9%, ambas concentraciones manteniéndose sin un cambio posterior. Sin embargo, la fotodegradación de carbamazepina solo alcanzó el 73.5% (Resultados de agua HPLC, en la Tabla Anexo III.1).

En otras palabras, la velocidad de fotodegradación del triclosán es mayor, porque más del 90% de la fototransformación es en los primeros 5 minutos, seguida del naproxeno en los primeros 30 minutos y la velocidad de fotodegradación más lenta es la de la carbamazepina, donde no se logra remover más del 75% durante 120 de irradiación simulada.

La baja conversión de la carbamazepina, probablemente se debe a que en el agua probada (agua HPLC), el pH del contaminante se encuentra en su forma no disociada ($pK_a = 13.9$), por lo que absorbe menor cantidad de radiación y ocurre una menor fotodegradación (Czaplicka, 2006), a diferencia del naproxeno ($pK_a = 4.2$) y triclosán ($pK_a = 8.1$), los cuales están totalmente y parcialmente disociados, respectivamente.

Por otra parte, el contenido de COT disminuye a lo largo de la irradiación simulada, ello indica un grado considerable de mineralización de los compuestos como una mezcla. Sin embargo, es necesario evaluar la mineralización⁷ de los compuestos por separado (Winter *et al.*, 2007).

⁷ Mineralización: Es el proceso que da lugar a productos inorgánicos, tales como: H_2O , CO_2 , NH_4^+ , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , *etc.* La medición se puede seguir por medio de la tasa de liberación de CO_2 .

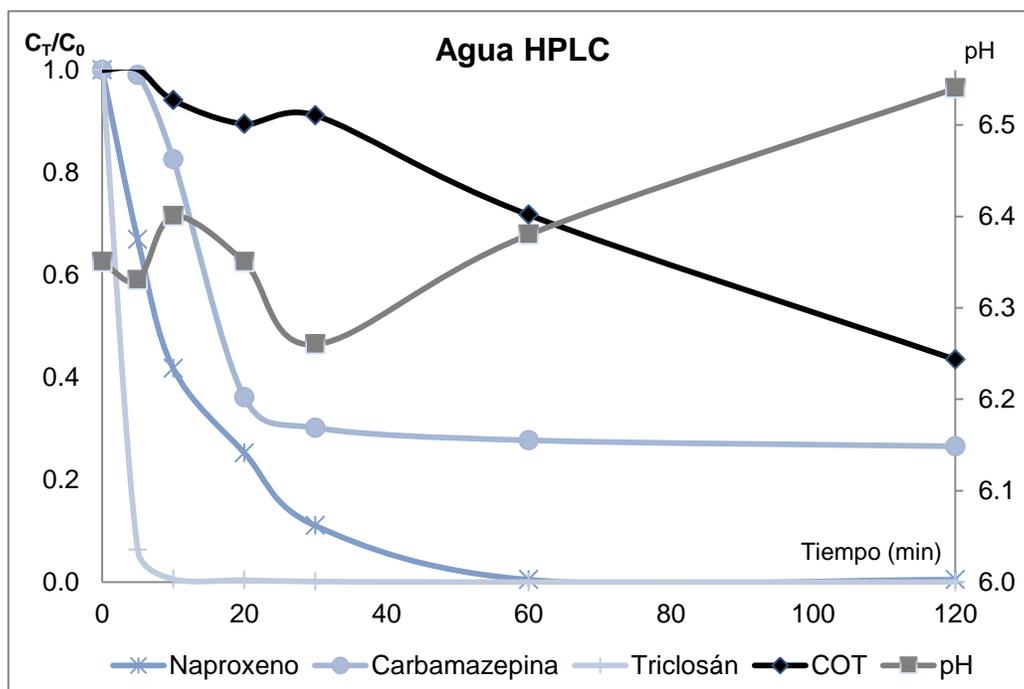


Figura 4.2 Concentración relativa (C_T/C_0) de los fármacos, pH y COT a diferentes tiempos de irradiación

Con base en lo anterior, se establece que la fotodegradación directa de los fármacos ocurre, para estudios posteriores es necesaria la identificación de los fotoproductos generados a lo largo de la irradiación, Al respecto, en la literatura se reportan fotoproductos del naproxeno, triclosán y carbamazepina en agua pura.

Isidori *et al.*, (2003), reportan los posibles fotoproductos para la sal sódica de naproxeno (Figura 4.3). Es importante mencionar que estos fotoproductos son sometidos a pruebas de toxicidad crónica y está reportado que quizás algunos puedan ser más tóxicos que el propio naproxeno.

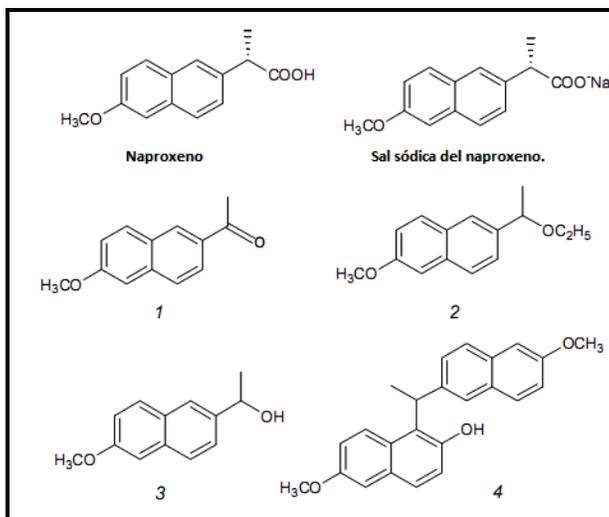
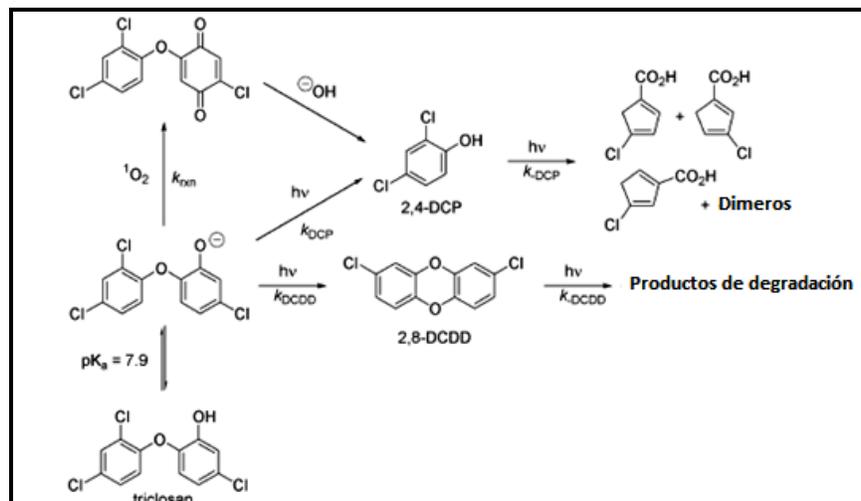


Figura 4.3. Cuatro posibles fotoproductos del naproxeno, en agua destilada (Isidori *et al.*, 2003)

También se reportan que los fotoproductos del triclosán son clorofenoles, tales como el 4-clorofenol, el 2,4-diclorofenol y la dioxina 2, 8 diclorobenzo-*n*-dioxina (2,8-DCDD), aunque éste último no es un producto mayoritario (<1%). Además se considera que el 2,8-DCDD, es solo un producto intermediario debido a que sufre transformación fotoquímica casi instantánea, sin embargo, aún no se han identificado los fotoproductos finales. En la Figura 4.4 se muestran las posibles rutas de fotodegradación del triclosán. Las dioxinas son conocidas por ser las sustancias químicas más tóxicas hasta ahora conocidas y la dioxina 2,8-DCDD, en particular es una de las menos tóxicas de este grupo (Sánchez *et al.*, 2006 y Latch *et al.*, 2005).



*DCDD= diclorodibenzo-*p*-dioxin y DCP=diclorofenol

Figura 4.4 Fotoproductos posibles del triclosán (Latch *et al.*, 2005)

En relación a la carbamazepina, la Figura 4.5 muestra los posibles siete fotoproductos identificados, cuando esta es irradiada en agua grado HPLC. Entre estos subproductos destaca la acridina (compuesto I, de la Figura 4.5), que es un compuesto conocido por sus actividades mutagénicas y cancerígenas (Calisto *et al.*, 2011). De acuerdo con la Figura, en general la fototransformación del antiepiléptico carbamazepina se lleva a cabo mediante la oxidación de la molécula o la dimerización de la misma, sugiriendo que la fotólisis no aporta suficiente energía para fragmentar las estructuras de resonancia molecular.

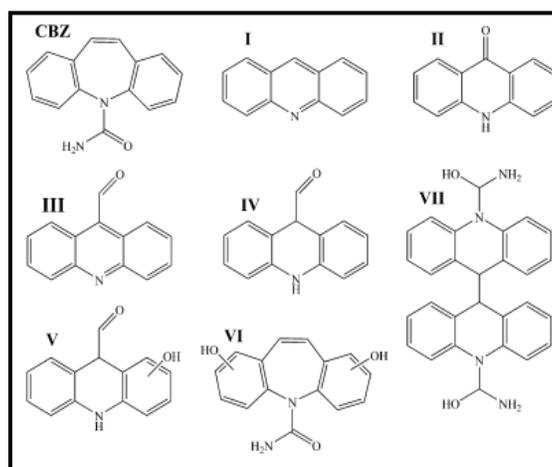


Figura 4.5 Estructuras propuestas para los fotoproductos de la carbamazepina determinados en agua HPLC (Calisto *et al.*, 2011)

4.3.2 Fotodegradación natural

El presente estudio de fotodegradación se llevó a cabo haciendo las siguientes consideraciones:

(a) La dosis de irradiación suministrada es igual a la del día más largo del año en el Valle de Tula. Esta irradiación ha sido reportada en 310 W m^{-2} (INIFAP, 2010) Bajo las condiciones de laboratorio la intensidad de luz emitida por la lámpara de Xenón del simulador solar fue de 250 W/m^2 , lo que no difiere mucho de la radiación que incide en el Valle de Tula.

(b) que no hay objetos que limiten el paso de la luz solar, como las nubes, neblina u otro objeto como árboles.

Con lo anterior, podemos decir que una radiación simulada de tal magnitud corresponde a 9.6 horas en el Valle de Tula, de acuerdo a los cálculos establecidos por Fernández y Estrada-Cajigal (1983). Otro aspecto importante para el análisis del agua residual y de manantial es que en el ambiente se presentan ambos fenómenos (fotodegradación directa e indirecta) simultáneamente (Czaplicka, 2006).

4.3.1.1 Fotodegradación de contaminantes emergentes presentes en el agua residual

Se muestra en la Figura 4.6 la fotodegradación en términos de la concentración relativa (C_T/C_0) en función del tiempo para los fármacos en el agua residual. Esta matriz representa la fotodegradación que ocurre en la zona de estudio principalmente en las presas de almacenamiento con agua residual y canales de distribución, así como durante el riego donde el agua residual permanece en la superficie del campo de cultivo durante una o dos horas. En esta agua existen diversos cromóforos orgánicos presentes en el material orgánico disuelto, el cual se encuentra en altas concentraciones (192 mgC L^{-1}).

En el agua residual los tres compuestos presentan un comportamiento similar al observado en el agua HPLC (fotodegradación directa), es decir, la concentración de los tres fármacos disminuye en forma exponencial a lo largo del tiempo.

En el agua residual la fotodegradación del triclosán fue del 100% después de 25 minutos de irradiación, para el naproxeno de 94.1% y la degradación de la carbamazepina fue solo del 34.4% a los 120 minutos

Para los tres compuestos ocurrió el decremento de la velocidad de fotodegradación comparado con la velocidad observada en el agua HPLC. Este efecto puede atribuirse a la presencia de cromóforos en el agua residual, en particular a los contenidos en la materia orgánica (192 mgC L^{-1}). Estos cromóforos pueden generar radicales libres o especies excitadas capaces de cambiar la estructura de las moléculas circundantes de manera no selectiva, o bien capturar los fotones incidentes en la solución y disipar la energía ganada en forma de calor.

Cuando en la solución se generan radicales hidroxilo a través de la disociación de las moléculas de agua o por el rompimiento de las moléculas de los cromóforos, pueden ocurrir dos fenómenos. Un fenómeno es la fotodegradación indirecta de los fármacos por medio de los radicales hidroxilo que transfieren su energía absorbida a los compuestos

Otro posible fenómeno es que los radicales generados ataquen a las moléculas de la MOD. Este segundo caso es más admisible si se comparan las minúsculas concentraciones de los compuestos de interés en comparación a las de la materia orgánica disuelta (Vaughan y Blough, 1998). Sin embargo, no es fácil de observar debido a que no medimos el COT a lo largo de la experimentación. El efecto de la MOD en la velocidad de fotodegradación de los fármacos se puede apreciar mejor cuando solo se observa el comportamiento aislado de es cromóforo, estos resultados se presentan en el apartado 4.5.1.

Lo que difiere en agua residual en comparación con el agua HPLC, es que en la primera se presenta una variación moderada de pH (7.49-8.02). Esta variación sugiere una importante formación de radicales hidroxilo (OH) provenientes de la fotodegradación de la materia orgánica en solución, junto el rompimiento de las moléculas de agua, que mostraron ser menores al ver el incremento del valor de pH en el agua HPLC. Dichos radicales formados participan en la fotodegradación indirecta a través de reacciones no específicas, las cuales llevan a la transformación de los contaminantes en estudio (Neamtu y Frimmel, 2006).

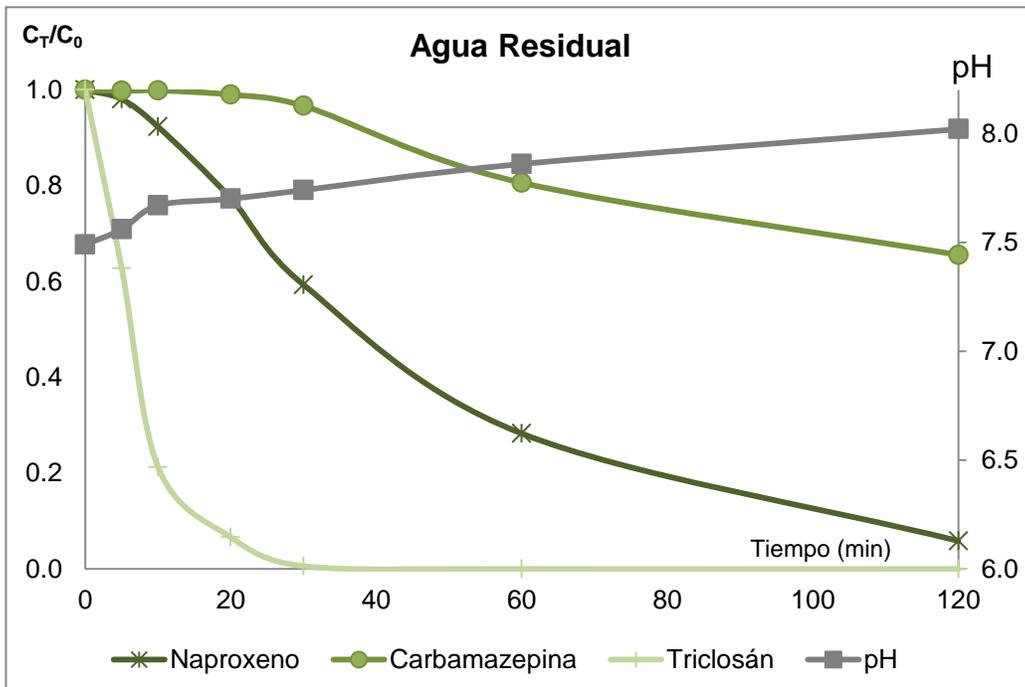


Figura 4.6 Concentración relativa (C_T/C_0) de los fármacos y pH en función del tiempo en agua residual

Cuando ocurre la fotodegradación del triclosán en agua residual, también ocurre la formación de fotoproductos, sobre esto Ferrer *et al.*, (2004) reportan los mostrados en la Figura 4.7. Las posibles rutas de reacción son: la sustitución de un átomo de cloro por un grupo hidroxilo (B) o por hidrógeno (A), también la pérdida del grupo cloro (C) o la pérdida del anillo aromático a través de la ruptura del enlace C-O (D).

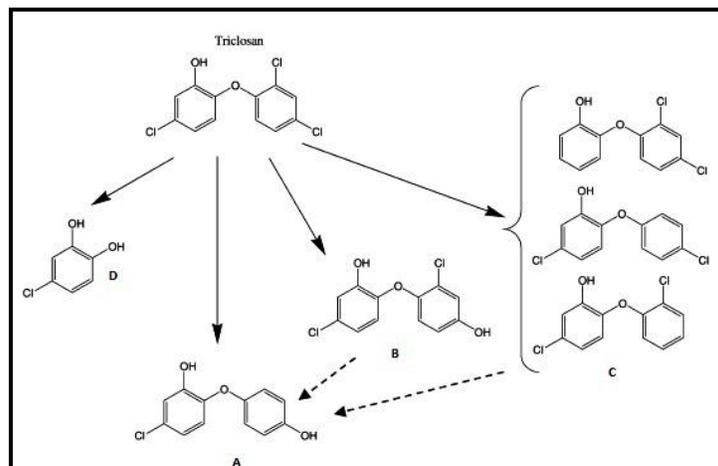


Figura 4.7 Fotoproductos del triclosán en agua residual (Ferrer *et al.*, 2004).

Otros fotoproductos del triclosán en agua residual reportados por Mezcua *et al.*, (2008) son: 2,7 -diclorodibenzo-*p*-dioxinas y 2,8-diclorodibenzo-*p*-dioxinas (este último, también se reporta en agua pura). Al respecto, los autores encontraron que esto sólo ocurre a pH alcalino.

Por su parte, para la carbamazepina, se sabe de la presencia de fotoproductos. No obstante, aún no se conoce bien la vía de transformación, ni sus posibles estructuras (Doll y Frimmel, 2003).

4.3.1.2 Fotodegradación de contaminantes emergentes presentes en agua de manantial

La Figura 4.8 presenta en términos de la concentración relativa (C_T/C_0) en función del tiempo la fotodegradación que ocurre con los fármacos contenidos en el agua de manantial lo cual representa la fotodegradación que se suscitan en el medio donde el agua es de mejor calidad en relación a las concentraciones de materia orgánica, pero un alto contenido de iones nitrato, $63 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

En la gráfica se relaciona el valor de pH con la concentración de los fármacos a distintos tiempos de irradiación. Al igual que en agua HPLC y el agua residual, en esta matriz la concentración de los tres compuestos disminuye de forma exponencial. También se observa un incremento de pH (de 7.40 a 8.02) con respecto al tiempo de simulación de irradiación. Dicho aumento sugiere la formación de radicales OH, a partir de la reducción de los iones nitrato por el efecto de irradiación incidente (303 nm), (Aranami y Readman, 2007). Las reacciones que ocurren se presentan en las ecuaciones 2 a 6 del capítulo 2.

En el agua de manantial se determinó una conversión del 90% para el triclosán en los primeros 5 minutos de irradiación, mientras que para el naproxeno en los primeros 60 minutos. El fármaco carbamazepina, tiene una fototransformación del 62% en un tiempo de 120 minutos.

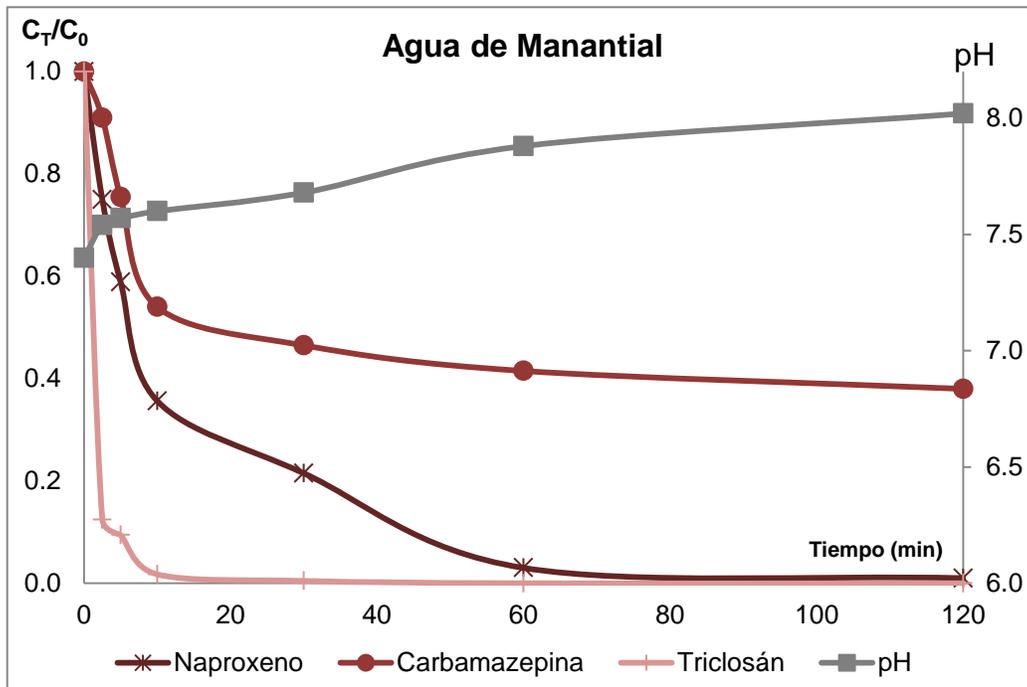


Figura 4.8 Concentración relativa (C_T/C_0) de los fármacos y valores de pH en función del tiempo

En cuanto a la fotodegradación en agua superficial, es sabido que a valores alcalinos de pH, triclosán se encuentra en su forma fenólica ($pK_a = 8.14$), es decir, es fotoestable, mientras que a valores de pH menores al del pK_a , el compuesto está en forma de fenolato y se vuelve fotodegradable (Latch *et al.*, 2006). Ambas estructuras se observan en la Figura 4.9.

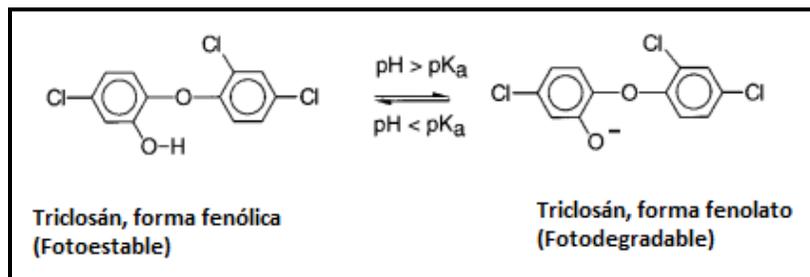


Figura 4.9 Distintas formas del triclosán, dependientes del pH, en agua superficial (Lindstroöm *et al.*, 2002)

En cuanto a los fármacos carbamazepina y naproxeno seguramente también existen fotoproductos generados durante la irradiación del agua residual, lo cual puede concluirse por el hecho de que no ocurre la mineralización completa, sin embargo, aún no hay estudios enfocados a identificar estos fotoproductos. Para el posible análisis del comportamiento de los tres fármacos, en las distintas matrices acuáticas, la Tabla 4.4, resume los porcentajes de fotodegradación de cada compuesto a las mismas condiciones de irradiación, además de presentar las propiedades fisicoquímicas, para dicho efecto.

Tabla 4.4 Porcentaje de fotodegradación de los contaminantes en diferentes matrices acuáticas

	Naproxeno	Carbamazepina	Triclosán
HPLC	99	73	100
Residual	94	34	100
Manantial	99	62	100
pK_a	4.2	13.9	8.1
pK_{ow}	3.2	2.4	4.8

Como se observa en la Tabla 4.4, la fotodegradación es un fenómeno capaz de transformar en un 100% la molécula del triclosán, en todas las matrices. El naproxeno también presenta una degradación del 94.1 al 99.5% y posiblemente para estos dos compuestos la fotodegradación es el proceso que domine en el medio acuático. Así mismo, con la Tabla 4.4 no se observa una relación entre las constantes de disociación y la de partición octanol-agua.

Al comparar la fotodegradación entre las tres matrices, la mayor fotodegradación para los tres compuestos es en agua HPLC, seguida por el agua de manantial y finalmente el agua residual es donde se presenta menor fotodegradación. Con estos resultados podemos afirmar que en agua, el proceso de fotodegradación directa es el predominante. En el agua de manantial y agua residual las velocidades de reacción se ven modificadas por los cromóforos presentes, -probablemente los iones nitrato y los cromóforos contenidos en la MOD-, esto es acorde con lo reportado por Gonçalves *et al.*, (2006); Aranami y Readman, (2007).

La diferencia de fotodegradación entre las matrices naturales, se atribuye también a las propiedades observadas en la caracterización, en específico a la turbiedad. En el agua de manantial la turbiedad es menor que en el agua residual, por lo que la penetración de la luz es mayor en la primera que en la segunda y en consecuencia ocurre mayor fotodegradación en el agua de manantial (Chowdhury *et al.*, 2011).

También se determinó que el agua de manantial posee una alta concentración de iones nitrato y un bajo contenido de MOD, lo que parece haber favorecido la fotodegradación. En contraparte, el agua residual, posee una baja concentración de iones nitrato y un alto contenido de MOD, resultando en una reducción de las velocidades de fotodegradación. A partir de lo anterior, se puede señalar que los iones nitrato aceleran la velocidad de fotodegradación, mientras que los cromóforos contenidos en la MOD desaceleran la velocidad de fotodegradación.

En cuanto a los testigos corridos de manera simultánea para cada matriz, la variación de concentración no fue mayor al 1% para naproxeno y carbamazepina, por lo que se descarta que haya ocurrido el proceso de degradación biológica o una sorción al material de vidrio. En contraste, para triclosán se pudo observar un decremento del 8% en el blanco de agua residual, indicando un cierto grado de adsorción a los sólidos suspendidos presentes en dicha agua.

4.4 Fotodegradación de fármacos en la matriz suelo

En esta sección se describen los resultados obtenidos de la fotodegradación de los fármacos en el suelo. La Figura 4.10 muestra en términos de la concentración relativa (C_T/C_0) en función del tiempo de los ensayos de irradiación en el suelo prístino (suelo original del Valle de Tula, regado con agua residual cruda) fortificado con los compuestos estudiados. El detalle de las concentraciones de los fármacos a cada tiempo en el suelo se muestra en el Anexo IV.

En esta matriz se observa un decaimiento mínimo de concentración (la mayor fotodegradación es de 40%), comparado con las matrices acuáticas. El naproxeno y

triclosán presentan una fotodegradación de 36% y 20%, respectivamente, después de 120 minutos de irradiación.

Para el antiepiléptico carbamazepina no se observa fototransformación durante los primeros 30 minutos, la fotodegradación, después de transcurridos los 120 minutos es solo del 5%. Este comportamiento es igual al encontrado en las matrices acuáticas, donde carbamazepina es el que menor fotodegradación presenta.

Estos resultados se atribuyen a que el suelo empleado en la experimentación posee una textura franco-arcillosa, es decir cuenta con un alto contenido de partículas finas (arcillas y limos), reduciendo su capacidad de fotodegradación, ya que las primeras partículas son capaces de expandirse cuando la humedad incrementa, obstruyendo el paso de la luz (Siebe *et al.*, 2006). También debe considerarse que las partículas de arcilla son menores de 50 micrómetros; al respecto, Zhang *et al.*, (2010) sugieren que las partículas del suelo menores a 250 micrómetros pueden afectar el proceso de fotodegradación, haciéndolo más lento.

La baja fototransformación, también puede deberse a la adsorción de las moléculas en las partículas del suelo, quedando protegidos de la irradiación incidente, es decir, los contaminantes migran a regiones donde la luz no penetra. Otra razón, es que también se observa el efecto de la materia orgánica natural del suelo como un atenuador de la luz sobre los fármacos; la cual, al encontrarse en mayores concentraciones y mejor distribuida que los fármacos acapara a la mayoría de los fotones incidentes en la matriz, llevando al decaimiento de la velocidad de fotodegradación (Gonçalves *et al.*, 2006 y Konstantinou *et al.*, 2001).

Es importante tener en mente que estudios previos señalan que en esta matriz los fenómenos de adsorción y biodegradación son los dominantes sobre la de esta clase de compuestos (Yamamoto *et al.*, 2009).

Por otra parte, la capa de suelo empleada durante el estudio fue de 4 mm. Sin embargo, Wolters y Steffens, (2005) sugieren que el mayor grado de fotodegradación se lleva a cabo en los 2 primeros mm del perfil del suelo, lo cual sugiere que el grado de

fotodegradación estimado en este estudio, puede estar subestimado en comparación a lo que ocurre en el campo (Zhang *et al.*, 2010).

Así mismo, se observa que la reducción en la concentración de los compuestos fue poco significativa después de los 60 minutos de irradiación, lo cual sugiere que después de este tiempo las moléculas de los contaminantes que no fueron protegidas por las partículas del suelo fueron fototransformadas.

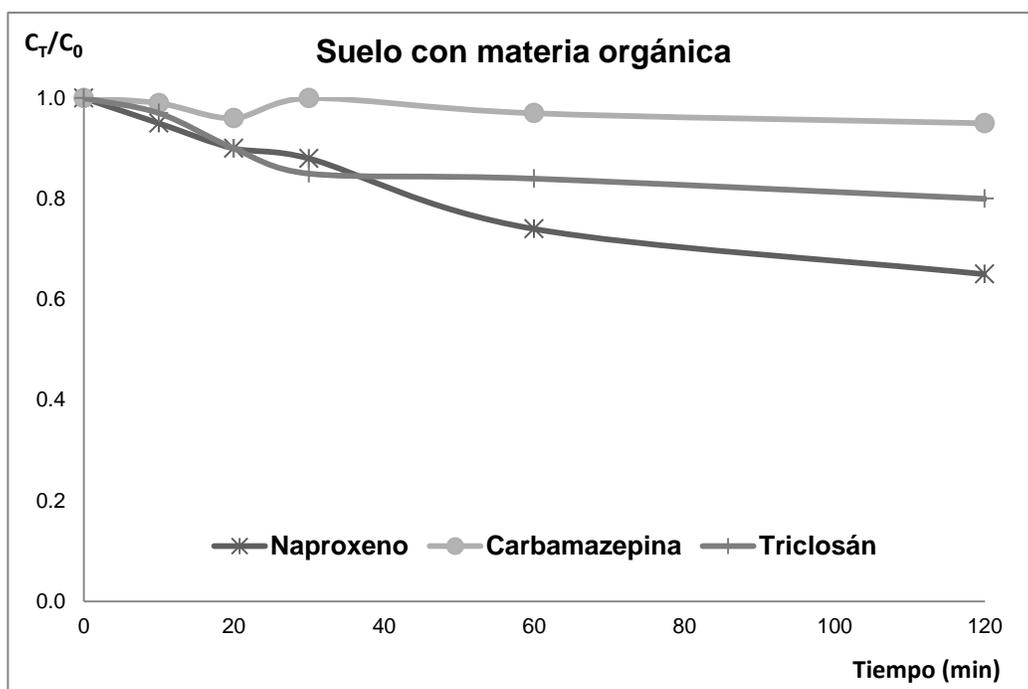


Figura 4.10 Concentración relativa (C_T/C_0) de naproxeno, carbamazepina y triclosán en suelo

4.5 Influencia de los cromóforos sobre la velocidad de reacción de la fotodegradación

En esta sección se muestran los resultados obtenidos de las matrices sintéticas, con el fin de evaluar a mayor detalle el efecto de los cromóforos presentes tanto en el agua como en el suelo sobre la fotodegradación de los compuestos de interés. La sección se divide en dos apartados en el primero se discute la influencia de la materia orgánica presente en agua y suelo y en la segunda sección la influencia de los iones nitrato en medio acuoso.

4.5.1 Materia Orgánica Disuelta (MOD) en agua.

Las Figuras presentan en términos de la concentración relativa (C_T/C_0) en función del tiempo la fotodegradación del naproxeno, triclosán y carbamazepina en solución de materia orgánica extraída del suelo se muestran en el Anexo V. Para la discusión de esta matriz solamente se emplearán los resultados de fotodegradación de cada compuesto obtenido en el tiempo de irradiación simulada de 120 minutos usando las tres concentraciones de materia orgánica disuelta, los cuales se presentan en la Tabla 4.5.

La fotodegradación de los tres compuestos es igual para la concentración de MOD baja y media, mientras que para una concentración de MOD alta la fotodegradación difiere para cada compuesto. La fotodegradación mayor de naproxeno y carbamazepina ocurre en presencia de la concentración de MOD alta ($80 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), a diferencia del triclosán, cuya mayor fotodegradación se lleva a cabo en presencia de la concentración de MOD media ($40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

En todas las concentraciones de MOD, la fotodegradación es menor que la obtenida en el estudio con agua HPLC. Esta disminución de fotodegradación se atribuye a dos factores a) la materia orgánica en solución actúa como atenuador óptico que impide en cierta medida la penetración de la luz en la solución y b) los cromóforos presentes en la materia orgánica en solución acaparan los fotones que entran en la solución y la energía obtenida por las moléculas puede llevar a las moléculas al estado de triplete en vez de a la formación de radicales libres o formas altamente excitadas –como el estado singlete, radicales libres o electrones solvatados- (Dimou *et al.*, 2004a; Tixier *et al.*, 2003; Vaughan y Blough, 1998).

Una razón para que los cromóforos absorban primero la luz, es atribuida, en primer lugar a que éstos se encuentran en mayor concentración que los compuestos de interés y en segundo lugar a su estructura de carácter mixto y a su color característico, el típico color amarillo-marrón (Friemmel, 1998).

Tabla 4.5. Fodegradación de los fármacos a diferentes concentraciones de MOD y fotodegradación de fármacos en agua HPLC

Compuestos	Concentración de MOD (mgC L ⁻¹)			Agua HPLC
	8	40	80	
Naproxeno	99.33	99.33	97.67	99.53
Carbamazepina	15.06	15.06	26.87	73.47
Triclosán	99.90	99.90	99.67	100

Este estudio nos deja claro que la MOD tiene un efecto retardante en la fotodegradación de los compuestos, al comparar los resultados de fotodegradación con los obtenidos en agua HPLC.

4.5.2 Efecto de la materia orgánica en suelo

La Figura 4.11 muestra la concentración relativa (C_T/C_0) en función del tiempo de los fármacos obtenida para el suelo al que se eliminó la MO. Inicialmente se debe mencionar que la fotodegradación de la MO del suelo fue del 80% (45.1 mg kg⁻¹ a 9 mg kg⁻¹). Se aprecia que la concentración disminuye en todos los casos; aunque ninguna fotodegradación es mayor al 50%.

También se observa que el compuesto que presenta menor fotodegradación es la carbamazepina, este comportamiento era de esperarse dado los resultados observados en las matrices acuáticas. Las concentraciones obtenidas del suelo sin materia orgánica, se detallan en el Anexo VI.

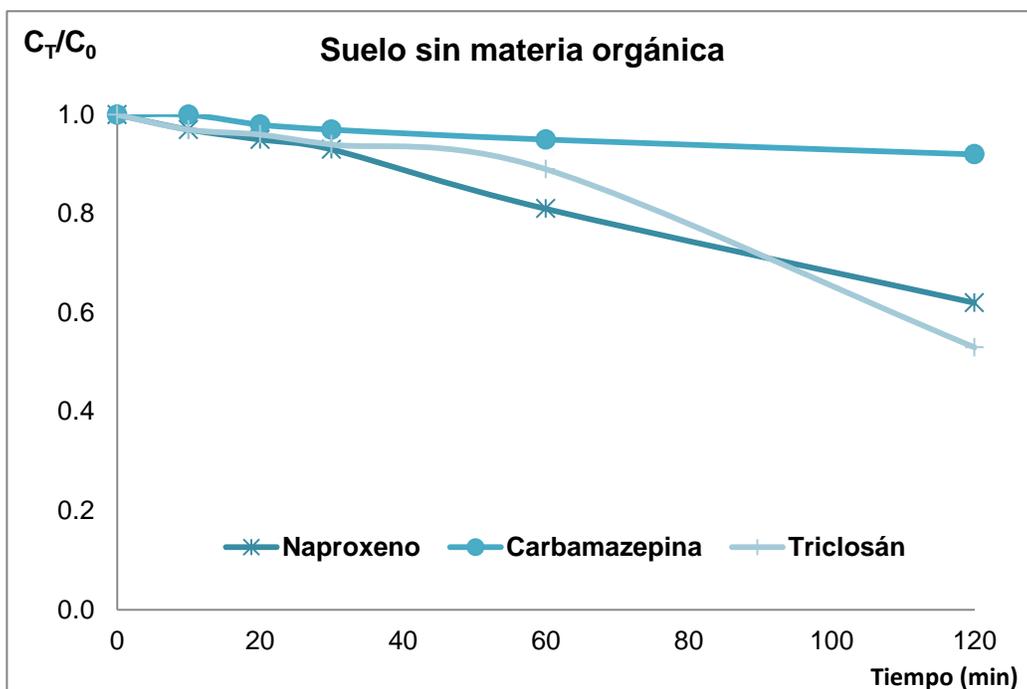


Figura 4.11. Concentración relativa (C_T/C₀) de los fármacos en suelo sin materia orgánica

Para evaluar el efecto de la materia orgánica presente en el suelo sobre la velocidad de fotodegradación se compara la fotodegradación de los tres compuestos con y sin materia orgánica presente, la Tabla 4.6 muestra estos resultados.

Se observa que la mayor fotodegradación de todos los fármacos sucede en ausencia de la MO. La explicación es la adsorción a la materia orgánica particulada del suelo que los compuestos experimentan, evitando la incidencia de los fotones hacia las moléculas de los fármacos. Es entonces por ello que la cinética de degradación tiene un comportamiento asintótico a un tiempo dado, que corresponde al momento que el total de las moléculas expuestas a la luz son transformadas y las adsorbidas en el suelo permanecen inalteradas (Zhang *et al.*, 2010 y Gonçalves *et al.*, 2006).

Tabla 4.6 Fotodegradación de los fármacos en suelo con y sin MO presente

	Naproxeno	Carbamazepina	Triclosán
Con MO	35	5	20
Sin MO	38	8	47

Resulta interesante que la transformación de triclosán sea menor que la de naproxeno en el suelo con materia orgánica y que el comportamiento sea inverso en el suelo carente de este componente. Esto sugiere que la presencia de material orgánico en el suelo es el factor crucial en la fotodegradación de este agente antibacterial (triclosán), ya que es en este componente del suelo donde se da su mayor adsorción; lo cual resalta la importancia del fenómeno de la adsorción en la fotodegradación de compuestos orgánicos en el suelo.

Por medio de este experimento se evidenció que la MO presente en el suelo, retarda la fotodegradación directa de los fármacos., Este aumento de la transformación, es debido a que existe una mayor superficie expuesta a la radiación solar directa de los fármacos. Ello ya que la presencia de agregados de suelo conformados por la MO es mínima, además la carencia de MO evita una competición por la absorción de la luz, eliminando en efecto atenuador (Goncalves *et al.*, 2006).

4.5.3 Iones Nitrato disueltos en agua.

La Tabla 4.6 muestra la fotodegradación de cada compuesto para todas las concentraciones de iones nitrato probadas, después de 120 minutos de irradiación. Las concentraciones relativa (C_T/C_0) en función del tiempo de cada compuesto se encuentran en el Anexo VI.

La mayor fotodegradación de los tres fármacos es en presencia de la concentración alta de iones nitrato ($30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), esto se debe a que la presencia de iones nitrato favorece la producción de radicales libres, notablemente los radicales OH; los cuales reaccionan de manera de no específica con los moléculas circundantes (Dimou *et al.*, 2004a).

Tabla 4.7 Concentración relativa (C_T/C_0) en función del tiempo de los fármacos en soluciones con diferentes concentraciones de iones nitrato

Compuesto	Concentración de KNO_3 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)			Agua HPLC
	10	20	30	
Naproxeno	99.53	99.30	99.66	99.53
Carbamazepina	48.09	48.09	68.14	73.47
Triclosán	99.83	99.54	99.94	100

La Figura 4.12 muestra la cinética de fotodegradación de los fármacos y la concentración de los iones nitrato a diferentes tiempos de irradiación, solo para la concentración alta de iones nitrato. Se observa que la transformación de nitratos se mantiene constante tras cinco minutos de irradiación y posiblemente debido a este equilibrio no ocurre una mayor fotodegradación de los compuestos, evidenciando que el proceso de fototransformación es acelerado por la producción de radicales hidroxilo.

En este sentido, es importante mencionar que no fue posible seguir la formación de iones nitrito, ya que las concentraciones determinadas a lo largo de las corridas experimentales se mantuvieron por debajo del límite de detección ($2.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

La concentración de los fármacos desciende describiendo una función exponencial. Las fototransformaciones de los fármacos son menores a las encontradas para el agua HPLC en este mismo experimento. Sin embargo, es importante resaltar que las remociones obtenidas son muy cercanas a las reportadas para agua de manantial -para el naproxeno y carbamazepina son ligeramente mayores en agua de manantial- fenómeno atribuido al alto contenido de iones nitrato ($63 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) en esta última y por lo tanto, un incremento en la velocidad de fotodegradación, aunque para carbamazepina la mayor fotodegradación es en presencia de iones nitrato ($30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

Con estos resultados, se confirma que la presencia de iones nitrato favorece la fotodegradación de los fármacos en matrices acuáticas naturales. Sin embargo, comparado con los resultados obtenidos en el agua HPLC, la presencia de nitratos solo retarda las reacciones de fotodegradación, sugiriendo la competencia de los iones nitratos con los compuestos por los fotones incidentes en la solución. Este comportamiento era de

esperarse, dado el traslapamiento de los espectros de absorción de nitrato y cada uno de los fármacos.

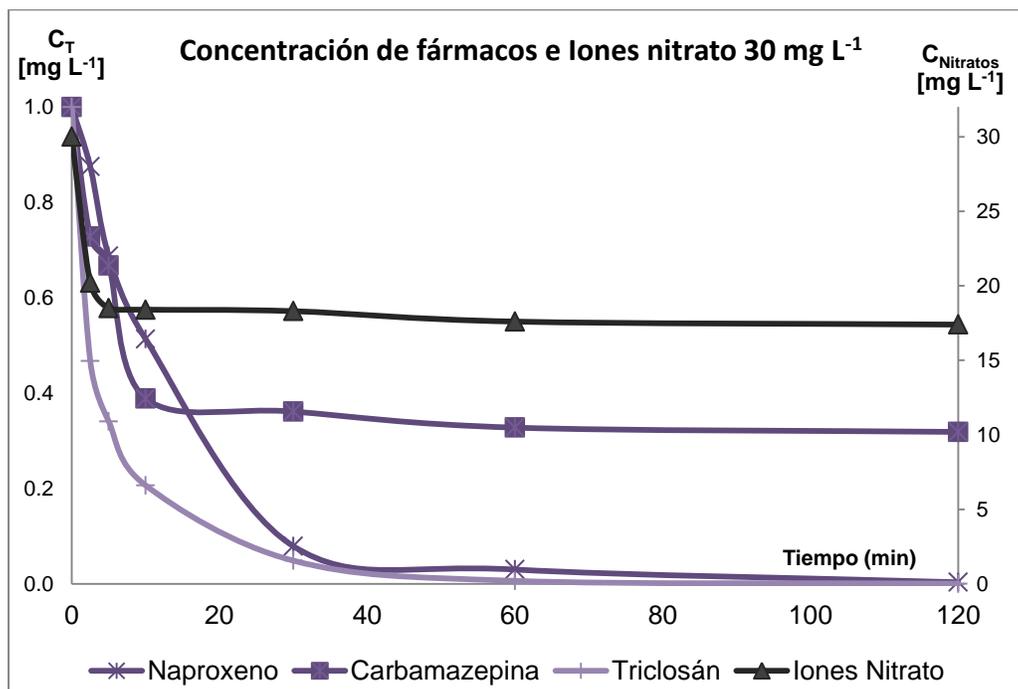


Figura 4.12 Concentración relativa (C_T/C_0) de fármacos e iones nitrato ($30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) a diferentes tiempos de irradiación

4.6 Modelación de la velocidad de fotodegradación

En este apartado se presentan los coeficientes de rapidez de fotodegradación y los tiempos de vida media calculados para los tres compuestos de estudio, así como una comparación entre los resultados experimentales obtenidos y los valores reportados en la literatura. Los datos de degradación obtenidos fueron ajustados a un modelo cinético de pseudo-primer orden. Para el cálculo de los coeficientes de rapidez de reacción y el tiempo de vida media de los compuestos se emplearon las ecuaciones (10) y (11)⁸ y se calculó la pendiente y el coeficiente de correlación lineal para cada grupo de resultados de las matrices empleadas. En general, las cinéticas obtenidas presentan un coeficiente de correlación (R^2) mayor a 0.9, lo que indica que la mayoría de las cinéticas pueden

$${}^8 C_t = C_0 e^{-kt} \quad (10) \quad \ln C_t = \ln C_0 - kt \quad (11)$$

describirse por medio del modelo empleado. En el Anexo VIII se reportan todos los coeficientes de correlación y en el Anexo IX las gráficas de cada matriz, con su respectiva regresión lineal. En la Tabla 4.8 se muestran los coeficientes de rapidez de reacción de fotodegradación y el tiempo de vida media de cada compuesto obtenido en las diferentes matrices ambientales, así como valores reportados en la literatura. Comparando los resultados obtenidos con los valores reportados en la literatura, se observan diferencias. En el caso del agua pura estas diferencias presumiblemente se deban al tipo de lámpara empleada (mercurio vs xenón), a la dosis suministrada de radiación total y a la longitud de onda probada (Konstantinou *et al.*, 2001). En el caso de las matrices ambientales las diferencias son debido a las características de la matriz en cuestión.

Tabla 4.8 Coeficientes de rapidez de reacción de fotodegradación y tiempos de vida media de los compuestos estudiados para matrices acuáticas

Agua HPLC					
Compuesto	Intensidad (W m⁻²)	Longitud de onda (nm)	k (min⁻¹)	Tiempo_{1/2} (min)	Referencias
Naproxeno	3600	290-800	0.0448	15.5	Yu-Chen y Reinhard, 2005
	765	290-700	0.0061	114	
Carbamazepina	3600	290-800	0.0109	63.6	Matamoros <i>et al.</i> , 2009
	507.5	300-800	0.0003	2 310	
Triclosán	3600	290-800	0.0637	10.6	Calisto <i>et al.</i> , 2011 Aranami y Readman, 2007 Tixier <i>et al.</i> , 2003
	55	290-400	0.00011	5 700	
	-----	-----	0.000014	49 896	
	-----	>290	0.0414	-----	
Agua Residual					
Naproxeno	3600	290-800	0.0239	29	Yu-Chen y Reinhard, 2005
	765	290-700	0.0081	84	
Carbamazepina	3600	290-800	0.0038	182	Andreozzi <i>et al.</i> , 2003
	-----	<366	-----	3456	
Triclosán	3600	290-800	0.0649	10.9	Sánchez <i>et al.</i> , 2006
	550	254	0.0140	4.8	
Agua Superficial					
Naproxeno	3600	290-800	0.0400	17.3	
Carbamazepina	3600	290-800	0.0075	92.4	Matamoros <i>et al.</i> , 2009
	550	254	0.0010	495	
Triclosán	3600	290-800	0.0595	11.6	Aramis y Readman, 2007
	-----	-----	0.00006	5 760	

En la Tabla 4.9 se muestran los coeficientes de rapidez de reacción de fotodegradación y el tiempo de vida media para cada compuesto a diferentes concentraciones de MOD, resaltando el menor tiempo de vida media obtenido para cada compuesto. Se aprecia que el mayor coeficiente de rapidez de reacción de fotodegradación y el menor tiempo de vida media se obtiene para naproxeno y triclosán en la concentración media de MOD y para la carbamazepina en la concentración alta de MOD. También es posible observar que el triclosán es el que presenta menor tiempo de vida media (12.7 minutos), seguido del naproxeno (16.7 minutos) y el compuesto que presenta mayor tiempo de vida media es la carbamazepina (277 minutos), siendo el fármaco más persistente en el ambiente.

Tabla 4.9 Coeficientes de rapidez de reacción de fotodegradación y tiempos de vida media de los compuestos estudiados para diferentes concentraciones de MOD

MOD (8 mgC L⁻¹)		
Compuesto	k (min⁻¹)	Tiempo_{1/2} (min)
Naproxeno	0.0414	16.7
Carbamazepina	0.0013	533
Triclosán	0.0414	16.7
MOD (40 mgC L⁻¹)		
Compuesto	k (min⁻¹)	Tiempo_{1/2} (min)
Naproxeno	0.0414	16.7
Carbamazepina	0.0013	533
Triclosán	0.0544	12.7
MOD (80 mgC L⁻¹)		
Compuesto	k (min⁻¹)	Tiempo_{1/2} (min)
Naproxeno	0.0308	22.5
Carbamazepina	0.0025	277
Triclosán	0.0477	14.5

En la Tabla 4.10 se muestran los coeficientes de rapidez de reacción de fotodegradación y el tiempo de vida media para cada compuesto a diferentes concentraciones de iones nitrato, resaltando el mayor coeficiente de rapidez de reacción y el menor tiempo de vida media para cada compuesto.

Se observa que para todos los fármacos el tiempo de vida media menor y el mayor coeficiente de rapidez de reacción de fotodegradación ocurre cuando se tiene una alta concentración de iones nitrato (30 mg·L⁻¹).

El triclosán es el compuesto que presenta el menor tiempo de vida media y el mayor coeficiente de rapidez de reacción de fotodegradación (11.7 minutos y 0.595 min^{-1} , respectivamente), seguido del naproxeno (14.4 minutos y 0.048 min^{-1} , respectivamente) y la carbamazepina muestra el menor coeficiente de rapidez de reacción de fotodegradación y el mayor tiempo de vida media (93.7 minutos y 0.0074 min^{-1} , respectivamente).

Tabla 4.10 Coeficientes de rapidez de reacción de fotodegradación y tiempos de vida media de los compuestos estudiados para diferentes concentraciones de iones nitrato

Iones nitratos $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$		
Compuesto	k (min^{-1})	Tiempo_{1/2} (min)
Naproxeno	0.0463	14.9
Carbamazepina	0.0041	169.1
Triclosán	0.0521	13.3
Iones Nitratos $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$		
Compuesto	k (min^{-1})	Tiempo_{1/2} (min)
Naproxeno	0.0415	16.7
Carbamazepina	0.0041	169.1
Triclosán	0.0414	16.7
Iones nitratos $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$		
Compuesto	k (min^{-1})	Tiempo_{1/2} (min)
Naproxeno	0.0480	14.4
Carbamazepina	0.0074	93.7
Triclosán	0.0595	11.7

Para apreciar la influencia de cada cromóforo en la velocidad de fotodegradación de fármacos en medio acuático, la Tabla 4.11 resume los parámetros cinéticos donde ocurre la mayor fotodegradación de los compuestos en las matrices sintéticas, así como los parámetros cinéticos obtenidos en las matrices ambientales.

Notablemente, la fotodegradación en agua HPLC ocurre a una mayor velocidad que en las matrices ambientales, esto ocurre para los tres fármacos (los coeficientes de rapidez de reacción de fotodegradación son mayores y los tiempos de vida media son menores en agua HPLC).

Estos resultados resaltan que el mecanismo de transformación predominante es la fotodegradación directa. En el agua residual y el agua de manantial la velocidad se ve modificada por los cromóforos presentes (MOD e iones nitrato). Sin embargo, estos influyen sobre la fotodegradación que ocurre en el ambiente de distinta forma.

La velocidad de fotodegradación que ocurre en el ambiente, en específico en agua de manantial, se ve favorecida por la presencia de iones nitrato, acelerando la fotodegradación, aunque de manera incipiente; esto es contrario a lo reportado por Liu *et al.*, (2010), quienes encontraron una marcada aceleración de la velocidad de fotodegradación de contaminantes orgánicos (paracetamol). Lo anterior se concluye porque al observar los resultados de la matriz sintética que solo contiene iones nitrato, se nota una mayor fotodegradación. Cuando se comparan las velocidades de fotodegradación de las matrices acuáticas probadas es posible concluir que en el agua de manantial, la transformación de los compuestos se lleva a cabo mediante el fenómeno de fotodegradación directa; existiendo un efecto acelerador incipiente por parte de los iones nitrato y retardante por parte de la MOD presente en esta matriz. Todo ello resulta en una velocidad de fotodegradación prácticamente igual entre el agua de manantial y el agua HPLC.

El efecto desacelerador promovido por los cromóforos contenidos en la MOD es evidente en las matrices de agua residual y las soluciones de MOD, al presentar los menores valores para los coeficientes de rapidez de reacción de fotodegradación y los mayores tiempo de vida media, comparando contra el resto de las matrices empleadas.

Tabla 4.11 Comparación de los tiempos de vida media y coeficientes de rapidez de reacción de fotodegradación en las diferentes matrices acuáticas

Concentración	HPLC		Residual		Manantial		MOD		iones nitrato	
COT (mg·L⁻¹)	0		192		0.6		40-80		0	
iones nitrato (mg·L⁻¹)	0		7.3		63		0		30	
Parámetro cinético	k	t_{1/2}	k	t_{1/2}	k	t_{1/2}	k	t_{1/2}	k	t_{1/2}
Naproxeno	0.045	15.5	0.023	29.0	0.040	17.3	0.031	22.5	0.048	14.4
Carbamazepina	0.010	63.3	0.004	182	0.008	92.4	0.001	533	0.007	93.7
Triclosán	0.065	10.6	0.064	10.9	0.060	11.6	0.048	14.5	0.060	11.7
k (min⁻¹) y t_{1/2} (min)										

Al comparar los tiempos de vida media obtenidos en las soluciones de MOD (40 mgC/L) contra los de agua superficial, se aprecia que son muy similares para el naproxeno (agua superficial 17.3 y en la solución de MOD de 16.7 min⁻¹) y para el triclosán (en agua superficial 11.6 y en la solución de MOD de 12.7 min⁻¹). Respecto a esto, sabemos la diferencia notable es la concentración COT (0.6 mgC L⁻¹ para agua de manantial y 40 mgC L⁻¹ matriz sintética), por lo que debería ser menor la velocidad de fotodegradación en la matriz sintética, sin embargo no es así, sugiriendo la intervención de otros procesos en la fotodegradación (posiblemente, la adsorción). Lo anterior nos indica la presencia de otro compuesto que interactúa en la fotodegradación de los compuestos, posiblemente estos sean sales de hierro que se extrajeron junto con los cromóforos contenidos en la MOD. Estas sales reaccionan con peróxido de hidrógeno.

La Tabla 4.12 contiene los parámetros cinéticos obtenidos en la matriz suelo con y sin materia orgánica. En ella se observa que la ausencia de materia orgánica acelera la velocidad de fotodegradación de los fármacos, esto se refleja en un coeficiente de rapidez de reacción elevado de fotodegradación y un menor tiempo de vida media en ausencia de MO. Afirmando con estos valores que la MO actúa como un atenuador de luz, que hace difícil el acceso de la luz a los compuestos. También se observa una mayor velocidad de fotodegradación de naproxeno en comparación con la del triclosán en el suelo con materia orgánica, remarcando la importancia del mecanismo de adsorción en la fototransformación de compuestos orgánicos polares en suelos orgánicos, así como la necesidad de estudiar ambos fenómenos de manera simultánea.

Tabla 4.12. Coeficientes de rapidez de reacción de fotodegradación y tiempos de vida media de los compuestos estudiados en suelo con y sin materia orgánica

Suelo con materia orgánica		
Compuesto	k (min⁻¹)	Tiempo_{1/2} (min)
Naproxeno	0.0036	192
Carbamazepina	0.0004	1 732
Triclosán	0.0017	407
Suelo sin materia orgánica		
Compuesto	k (min⁻¹)	Tiempo_{1/2} (min)
Naproxeno	0.0041	169
Carbamazepina	0.0007	990
Triclosán	0.0052	133

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

Los resultados demuestran que los contaminantes: triclosán, naproxeno y carbamazepina contenidos en agua y suelo se fotodegradan de forma diferente mediante el fenómeno de fotodegradación. En general, en todas las matrices el triclosán presenta una mayor fototransformación seguida por el naproxeno y finalmente la carbamazepina.

De los tres compuestos estudiados, la carbamazepina mostro ser más persistente a la fotodegradación en todas las matrices estudiadas.

El carbón orgánico total, los iones nitrato y la turbiedad contenido en las matrices naturales empleadas (agua residual y de manantial), impactan directamente sobre el fenómeno de la fotodegradación.

Los estudios usando agua HPLC demuestran el fenómeno de la fotodegradación directa sobre los fármacos; mientras que las soluciones de materia orgánica y nitrato muestran el efecto que los cromóforos tienen sobre la fotodegradación natural de los fármacos.

En medios líquidos, la fotodegradación presentó la tendencia siguiente: agua HPLC > agua de manantial> agua residual; los iones nitrato aceleran la velocidad de fotodegradación de fármacos, mientras que la materia orgánica disuelta la disminuye debido a que compite con los fármacos por la luz incidente.

En los estudios del suelo (con presencia y ausencia de MO), se concluye que al igual que en medios líquidos, la MO obstruye la penetración de la radiación y por ende la fotodegradación de los fármacos.

En medios líquidos el menor tiempo de vida media y el mayor coeficiente de rapidez de reacción de fotodegradación del triclosán ocurre en el agua de manantial; debido a la presencia de iones nitrato ($63 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), de esta manera, se determinó para triclosán una $k=0.060 \text{ min}^{-1}$ y un $t_{1/2} = 11.7 \text{ min}$. Para el naproxeno se presentó una $k=0.048 \text{ min}^{-1}$ y $t_{1/2}=14.4 \text{ min}$ en la solución sintética de $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de iones nitrato. La carbamazepina presentó el menor tiempo de vida media y el mayor coeficiente de rapidez de reacción de fotodegradación en agua de manantial, obtuvo una $k=0.007 \text{ min}^{-1}$ y un $t_{1/2}=93.7 \text{ min}$.

Por lo anterior, es posible afirma que la presencia los iones nitrato en todos los sistemas son los responsables del incremento de la velocidad de fotodegradación.

La materia orgánica disuelta en cuerpos de agua reduce la velocidad de fotodegradación en el medio acuático. En efecto, el mayor tiempo de vida media y el mayor coeficiente de rapidez de reacción se determinó para triclosán en el medio que presentó una concentración de $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de MOD con una $k=0.054 \text{ min}^{-1}$ y $t_{1/2}=12.7 \text{ min}$; para el naproxeno en agua residual, obteniendo una $k=0.023 \text{ min}^{-1}$ y $t_{1/2}=29 \text{ min}$ y para la carbamazepina en el medio de concentración de $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de MOD con $k=0.001 \text{ min}^{-1}$ y $t_{1/2}=533 \text{ min}$. Con esto, se afirma que la presencia de la materia orgánica disuelta es responsable de la disminución de velocidad de la fotodegradación.

La materia orgánica natural del suelo, retardó la velocidad de fotodegradación. El mayor coeficiente de rapidez de reacción de fotodegradación y el menor tiempo de vida media para los tres fármacos se presentó en el suelo sin materia orgánica. El triclosán mostró una $k=0.0052 \text{ min}^{-1}$ y un $t_{1/2}=133 \text{ min}$, el naproxeno presentó una $k=0.041 \text{ min}^{-1}$ y $t_{1/2}=169 \text{ min}$ y por último la carbamazepina una $k=0.0007 \text{ min}^{-1}$ y $t_{1/2}=990 \text{ min}$.

CAPÍTULO 6. REFERENCIAS

- Acosta Hernández K. L. (2010) Biodegradación de contaminantes emergentes en columnas empacadas con suelos del Valle de Tula. Tesis de maestría. Instituto de Ingeniería. UNAM.
- Aga D. S. (2008) Fate of Pharmaceuticals in the Environment and in Water Treatment Systems. Aga D. S. Editor. CRC Press, Boca Raton, USA. 391 pp.
- Aguer J.P., Richard C. y Andreux F. (1997) Comparison of the photoinductive properties of commercial, synthetic and soil-extracted humic substances. *Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry*. **103**:163-168.
- Al-Rajab A. J., Sabourin L., Lapen D. R. y Topp E. (2010) The non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac is readily biodegradable in agricultural soil. *Science of the Total Environment*. **49**:78-82.
- Andreozzi R., Raffaele M. y Nicklas P. (2003) Pharmaceuticals in STP effluents and their solar Photodegradation in aquatic environment. *Chemosphere*. **50**:1319-1330.
- Aulton M.E. (2008) Farmacia. La ciencia del diseño de las formas farmacéuticas. *Elsevier*. 1ra edición. España. 663 pp.
- Ayscough H.J., Fawill J., Franklin G. y Young W. (2000) Review of Human Pharmaceuticals in the Environment. Environment Agency R & D Dissemination Centre. Technical Report 390 pp.
- Aranami K. y Readman J. W. (2007) Photolytic degradation of triclosán in freshwater and seawater. *Chemosphere*. **66**:1052-1056.
- APHA, AWWA Y WEF (2005) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environmental Federation 20 va. Edición. Washinton D. C. Estados Unidos de América.
- Barcelò L. D. y López de Alda M. J. (2008) Contaminación y calidad química del agua: el problema de los contaminantes emergentes. Instituto de Investigaciones Químicas y Ambientales-CSIC (Barcelona). <http://www.unizar.es/fnca/varios/panel/15.pdf>. Consultado 20 de mayo de 2011.
- Bolong N., Ismail A.F., Salim M. R. y Matsuura T. (2009) A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. *Desalination*. **239**:229-246.

Calisto V, Dominguez M. R. M., Erny G. L. y Esteves V. I. (2011) Direct photodegradation of carbamazepine followed by micellar electrokinetic chromatography and mass spectrometry. *Water Research*. **45**: 1095-1104.

Carlsson C., Johansson A., Alvan G. Bergman K y Kühler T. (2006) Are pharmaceuticals potent environmental pollutants? Part I: Environmental risk assessments of selected active pharmaceutical ingredients. *Science of the Total Environment*. **364**:67-87.

Cavoski I., Caboi P., Sarais G., Cabras P. y Miano T. (2007) Photodegradation of rotenone in soils under environmental conditions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. **55**:7069-7074.

Chaabane H., Vulliet E., Joux F., Lantoine F., Conan P., Cooper J. F. y Coste C. (2007) Photodegradation of sulcotrione in various aquatic environments and toxicology of its photoproducts for some marine micro-organisms. *Water Research*. **41**:1781-1789.

Chávez A., Maya C., Gibson R. y Jiménez B. (2011) The removal of microorganisms and organic micropollutants from wastewater during infiltration to aquifers after irrigation of farmland in the Tula Valley, Mexico. *Environmental Pollution*. **159**: 1354-1362.

Chiron S., Abian J., Ferrer M., Sanchez-Baeza F., Messenguer A., Barcelò D. (1995) Comparative photodegradation rates of alachlor and bentazone in natural water and determination of breakdown products. *Environmental Toxicology and Chemistry*. **14**:(8) 1287-1298.

Chowdhury R.R., Charpentier P. A. y Ray M. B.(2011) Photodegradation of 17 β -estradiol in aquatic solution under solar irradiation: Kinetics and influencing water parameters. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. **219**:67-75.

Clara M., Steenn B. y Kreuzinger N. (2004) Carbamazepine as a possible anthropogenic marker in the aquatic environment: investigations on the behavior of Carbamazepine in wastewater treatment and during groundwater infiltration. *Water Research*. **38**:947-954.

Cleuvers M. (2003). Aquatic ecotoxicity of pharmaceuticals including the assessment of combination effects. *Toxicology Letters*. **142**: 185-194.

CNA (2006) Comisión Nacional del Agua. Manejo de las Aguas Residuales para el Combate a la Pobreza en las Grandes Ciudades. IV Foro Mundial del Agua.

Czaplicka M. (2006) Photo-degradation of chlorophenols in the aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*. **B134**:45-59.

Daughton G. C. y Ternes T. (1999) Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment: Agents of Subtle Change. *Environmental Health Perspectives*. **107**:(6) 907-938.

Daughton C.G. (2008) The environmental Life Cycle of Pharmaceuticals. Pharmaceuticals as Environmental Pollutants: the Ramifications for Human Exposure in International Encyclopedia of Public Health. **5**:66-102.

Díaz Torres E. (2009) Determinación de disruptores endocrinos por cromatografía de gases-masas en la zona lacustre de Xochimilco, Distrito Federal. Tesis de maestría. Instituto de Ecología. UNAM.

Dimou A., Sakkas V. A. y Albanis T. A. (2004a) Trifluralin photolysis in natural waters and under the presence of isolated organic matter and nitrate ions: kinetics and photoproduct analysis *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. **163**:473-480.

Dimou A.D., Sakkas V. y Triantafyllos A.A. (2004b) Photodegradation of trifluralin in natural waters and soils: degradation kinetics and influence of organic matter. *International Journal Environmental Analytica*.**84**: (1-3) 173-182.

Doll T.E. y Frimmel F.H. (2003) Fate of pharmaceuticals-photodegradation by simulated solar UV-light. *Chemosphere*. **52**:1757-1769.

Domènech X. y Peral J. (2006) Capítulo 2. Química Ambiental de sistemas terrestres Reverté. España.

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

Dunlop J., McGregor G. y Horrigan N. (2005) Potential impacts of salinity and turbidity in riverine ecosystems. The State of Queensland. Reporte Final, ISBN: 1 74172 078 8

Durán Álvarez J. C. (2009) Cuantificación de doce contaminantes emergentes, provenientes del agua residual empleada para riego, en suelos del Distrito de Riego 03 "Tula", Hidalgo. Tesis de Maestría. Instituto de Ingeniería. UNAM.

Durán-Alvarez J., Becerril-Bravo E., Castro S. V., Jiménez B. y Gibson R. (2009) The analysis of a group a acidic pharmaceuticals, carbamazepine, and potential endocrine disrupting compounds in wastewater irrigated soils by gas chromatography-mass spectrometry. *Talanta*. **78**:1159-1166.

Ellis J.B. (2006) Pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in urban receiving waters. *Environmental Pollution*. **144**:(1)184-189.

EPA (2008) Reregistration Eligibility Decision for Triclosan. List B Case No. 2340. Estados Unidos de América.

Fernández J. y Estrada-Cajigal (1983) Cálculo de la radiación solar instantánea en la República Mexicana. Instituto de Ingeniería. México. UNAM

Ferrari B., Paxéus N., Lo Giudice R., Pollio A. y Garric J. (2003) Ecotoxicological impact of pharmaceuticals found in treated wastewaters: study of carbamazepine, clofibric acid, and diclofenaco. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. **55**:359-370.

Ferrer I., Mezcuca M., Gómez J. M., Thurman M., Agüera A., Dolores H. y Fernández-Alba (2004) Liquid chromatography/time –of-flight mass spectrometric analyses for the elucidation of the photodegradation products of triclosán in wastewater samples. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. **18**:(4)443-450.

Frank M. P., Graebing P. y Chib J. S. (2002) Effect of soil moisture and sample depth on pesticide photolysis. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. **50**:2607-2614.

Frimmel F.H. (1998) Impact of light on the properties of aquatic natural organic matter. *Environment International*. **24**: (5/6)559-571.

Graebing P. y Chib J. S. (2004) Soil Photolysis in a moisture-and temperature-controlled environment: 2. Insecticides. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. **52**:2606-2614.

Gibson R., Becerril-Bravo E., Silva-Castro V. y Jiménez B. (2007) Determination of acid pharmaceuticals and potential endocrine disrupting compounds in wastewaters and spring waters by selective elution and analysis by gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*. **1169**:31-39.

Goncalves C., Dimou A., Sakkas V., Alpendurada M.F. y Albanis T. A. (2006) Photolytic degradation of quinalphos in natural waters and on soil matrices under simulated solar irradiation. *Chemosphere*. **64**:1375-1382.

Guang-Guo Y., Xiang-Yang Y., Kookana R. S. (2007) Biological degradation of triclocarban and triclosán in a soil under aerobic and anaerobic conditions and comparison with environmental fate modelling. *Environmental Pollution*. **150**: 300-305.

Gutsche C.D y Pasto D.J. (1979) Fundamentos de Química Orgánica. 1ra edición. Reverté. España, p 556.

Hebert V. R. y Miller G. C. (1990) Depth Dependence of direct and indirect photolysis on soil surfaces. *Journal Agriculture and Food Chemistry*. **98**: 913-918.

Hernando M. D., Mezcuca M., Fernández-Alba A. R. y Barcelò (2006) Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater. *Talanta*. **69**: 334-342.

Hultgren R. P., Hudson J.M.R. y Sims G. K. (2002) Effects of soil pH and soil water content on prosulfuron dissipation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. **50**:3236-3243.

IDRC. Centro Internacional de Investigaciones para el Desarrollo (2002) Estudio complementario del caso Mezquital, Estado de Hidalgo, México. Sistemas Integrados de Tratamiento y Uso de Aguas Residuales en América Latina: Realidad y Potencial.

INIFAP. Instituto Nacional de Investigaciones Forestales, Agrícolas y Pecuarias. México. (2010) Mapa de irradiación en México.

Isidori M., Lavorgna M., Nardelli A., Parrella A., Previtiera L. y Rubino M. (2005) Ecotoxicity of naproxen and its phototransformation products. *Science of the Total Environment*. **348**:93-101.

Jiménez B. and Chávez A. (1997) Treatment of Mexico City Wastewater for Irrigation Purpose..*Environmental Technology*. 18 , 721-736.

Jiménez B. y Marín L. (2004) El agua en México vista desde la Academia. *Academia Mexicana de Ciencias*. México. 403 pp.

Jiménez B. (2005) La contaminación ambiental en México, causas efectos y tecnología apropiada. Capítulo 2. Contaminación del Agua. 1ra edición. Editorial Limusa. México.927 pp.

Jiménez C. B., Chávez M.A.C., Gibson R., Becerril E., Maya R.C. y Hernández M.C. (2006) Complemento de la caracterización del agua de consumo humano en el Valle de Tula. Informe final. Instituto de Ingeniería. UNAM.

Jiménez B. y Asano T. (2008) Water reclamation and reuse around the world. Chapter 1 in *Water Reuse: An International Survey Common Practice and Current Needs in The World*. Jiménez B. y Asano T. Editors, IWA Publishing, Inc. London, pp 3-26.

Jones O. A. H., Voulvoulis N. y Lester J.N. (2002) Aquatic environmental assessment of the top 25 English prescription pharmaceuticals. *Water Research*. **36**: 5013-5022.

Kinney C. A., Furlong E. T., Kolpin D. W., Burkhardt M. R., Zaugg S. D., Werner S. L., Bossio J. P. y Benotti M. J. (2008) Bioaccumulation of pharmaceuticals and other anthropogenic waste indicators in earthworms from agricultural soil amended with biosolid or swine manure. *Environmental Science & Technology*. **42**: (6)1863-1869.

Konstantinou I.K., Zarkadis A. K., y Albanis T. A. (2001) organic compounds in the environment. *Journal Environmental Quality*. **30**:121-130

Kot-Wasik A., Debska J. y Namiesnik J. (2007) Analytical techniques in studies of the environmental fate of pharmaceuticals and personal-care products. *Trends in Analytical Chemistry*. **26**: (6) 556-568.

Kulkarni P. S., Crespo J. G. y Afonso C. A. M. (2008) Dioxins sources and current remediation technologies- A review. *Environment International*. **34**:139-153

Kümmerer K. (2009a) Antibiotics in the aquatic environment-A review-Part I. *Chemosphere*.**75**:417-434.

Kümmerer K. (2009b) Antibiotics in the aquatic environment-A review-Part II. *Chemosphere*.**75**:435-441.

La Farré M., Pérez S., Kantiani L. y Barcelò D. (2008) Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment. *Trends in Analytical Chemistry*. **27**: (11) 991-1007.

Lam M. W., Young C. J., Brain R. A. Johnson D. J., Hanson M. A. Wilson C. J., Richards S. M., Solomon K. R. y Mabury S. A. (2004) Aquatic Persistence of eight pharmaceuticals in a microcosm study. *Environmental Toxicology and Chemistry*. **23**: (6) 1431-1440.

Larson R. A. y Weber E.J (1994) Reaction Mechanisms in environmental organic chemistry. *EUA Lewis Publishers* Chap 6. 433 pp.

Latch D.E., Packer J.L., Arnold W. y McNeill K., (2005a) Photochemical conversion of triclosán to 2, 8-dichlorodibenzo-*p*-dioxin in aqueous solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. **158**:63-66.

Latch D.E., Packer J.L., Stender B. L., VanOverbeke J., Arnold W. A. y McNeill K. (2005b) Aqueous photochemistry of triclosán: Formation of 2, 4-Dichlorophenol, 2,8-Dichlorodibenzo-*p*-dioxin, and oligomerization products. *Environmental Toxicology and Chemistry*. **24**: (3)517-525.

Lindstroöm A., Buerge I., Poiger T., Bergqvist P., Müller M. D. y Buser H. (2002) Occurrence and Environmental Behavior of the bactericide Triclosan and Its methyl derivate in surface waters and in wastewater. *Environmental Science Technology*. **36**:2322-2329.

Liu Y., Tong Y. y Liu J. (2010). Photodegradation of Acetaminophen in secondary effluent of sewage treatment plant under simulated sunlight irradiation. 4th International Conference on. Bioinformatics and Biomedical Engineering (iCBBE)

Lugo-Morin D. R. (2009) El uso de aguas residuales en la agricultura en México. *Ambiente y Desarrollo*. **XII**:(24) 9-27.

Malouki M. A., Lavédrine B. y Richard C. (2005) Phototransformation of methabenthiuron in the presence of nitrate and nitrate ions. *Chemosphere*. **60**:1523-1529.

Mara y Cairncross, (1989) Guidelines for the safe use of wastewater and excreta in agricultural and aquaculture, World Health Organization, Geneva,185 p.

Matamoros V., Duhee A., Albaigés J. y Bayona J.M. (2009) Photodegradation of carbamazepine, ibuprofen, ketoprofen and 17 α -ethinylestradiol in fresh and seawater. *Water Air. Soil Pollution*. **196**:161-168.

Metcalf C. D., Beddows P. A., Gold B. G., Metcalfe T. L., Li H. y Van L. H. (2010) Contaminants in the coastal karst aquifer system along the Caribbean coast of the Yucatan Peninsula, Mexico. *Environmental Pollution*. 1-7

Mezcua M., Gómez M.J., Ferrer I., Auera A., Hernando M. D. y Fernández-Alba A. R. (2004) Evidence of 2,7/2,8-dibenzodichloro-*p*-dioxin as a photodegradation product of triclosan in water and wastewater samples. *Analytica Chimica Acta*. **524**:241-247.

Mill T. (1999) Predicting photoreaction rates in surface waters. *Chemosphere*. **38**: (6) 1379-1390.

Mutavdzic P.D., Babic S., Horvat J.M.A. y Kastelan-Macan M. (2007) Sample preparation in analysis of pharmaceuticals. *Trends in Analytical Chemistry*. **26**: (11) 1062-1075.

Neamtu M. y Frimmel F. H. (2006) Photodegradation of endocrine disrupting chemical nonylphenol by simulated solar UV-irradiation. *Science of the Total Environment*. **369**: 295-306.

Neira Ruíz F. A. (2010). Evidencia del flux crítico para la anticipación y control del ensuciamiento en membranas de nanofiltración. Tesis de maestría. Instituto de Ingeniería. UNAM.

Norma Oficial Mexicana NOM-021-SEMARNAT-2000. Establece las especificaciones de fertilidad, salinidad y clasificación de suelos, estudio y análisis. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. Diario Oficial de la Federación (2000).

Oaks J.L.; Gilbert M.; Virani M.Z.; Watson R.T.; Meteyer C.U.; Rideout B.A.; Shivaprasad H.L.; Ahmed S.; Iqbad C.M.J.; Arshad M.; Mahmood S.; Ali A.; Khan A.A.; (2004) Diclofenac residues as the cause of vulture population decline in Pakistan. *Nature*. **427**: 630-633

Peuravuori J y Pihlaja (2009) Phototransformations of selected pharmaceuticals under low-energy UVA-vis and powerful UVB-UVA irradiations in aqueous solutions- the role of natural dissolved organic chromophoric material. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. **394**.1621-1636.

Rang H.P., Dale M.M., Ritter J.M. y Flower R.J. (2008) Farmacología. 6ta edición. Elsevier. España.

Rauch-Williams T., Hoppe-Jones C. y Drewes J. E. (2010) The role of organic matter in the removal of emerging trace organic chemicals during managed aquifer recharge. *Water Research*. **44**:449-460.

Reiss R., Mackay N., Habi C. y Griffin J. (2002) An ecological risk assessment for triclosán in lotic systems following discharge from wastewater treatment plants in the United States. *Environmental Toxicology and Chemistry*. **21**:(11) 2483-2492.

Rodríguez Olivares J. G. (2009) Pronósticos de la migración de contaminantes en aguas subterráneas mediante redes neuronales artificiales. Tesis de maestría en Ciencias en Ingeniería Ambiental. Escuela Superior de Ingeniería y Arquitectura. Instituto Politécnico Nacional.

Rogers H. R. (1996) Sources, behaviour and fate of organic contaminants during sewage treatment and in sewage sludges. *The Science of the Total Environment*. **185**:3-26.

Sakkas V.A., Konstantinou I. K. y Albanis T. A. (2002) Aquatic phototransformation study of the antifouling agent Sea-Nine 211: identification of byproducts and the reaction pathway by gas chromatography-mass spectroscopy. *Journal of Chromatography A*. **959**:215-227.

Salgot M. y Folch M. (2008) Capítulo 8. Visión general del saneamiento. Aguas continentales. Gestión de recursos hídricos, tratamiento y calidad del agua. España. CSIC

Sanchez-Prado L., Llompart M., Lores M., García-Jares C., Bayona J.M. y Cela R. (2006) Monitoring the photochemical degradation of triclosán in wastewater by UV light and sunlight using solid-phase microextraction. *Chemosphere*. **65**:1338-1347.

Siebe, C., R. Jahn y K. Stahr, 2006. Manual para la descripción y evaluación ecológica de suelos en el campo. Sociedad Mexicana de la Ciencia del Suelo A.C.

Siegrist H., Joss A., Alder A., McArdell-Burgisser C., Goebel A., Keller E. (2004) Micropollutants – new challenge in wastewater disposal? *EAWAG News*, (57):7–10.

Siemens J., Huschek G., Siebe C. y Kaupenjohann M. (2008) Concentrations and mobility of human pharmaceuticals in the world's largest wastewater irrigation system, Mexico City-Mezquital Valley. *Water Research*. **42**:2124-2434.

Singh, A.; Ward, O.P. (2004) Biotechnology and Bioremediation- An Overview. Soil biology, Volume 2, Biodegradation and Bioremediation, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1-17

Silva Castro V. (2008) Evaluación de contaminantes emergentes en Fuentes de abastecimiento del Valle de Tula. Tesis de maestría. Instituto de Ingeniería. UNAM.

Shibata A., Inoue Y. y, Katayama A. (2006) Aerobic and anaerobic biodegradation of phenol derivatives in various paddy soils. *Science of the Total Environment*. **367**:979-987..

Stangroom S.J., Collins C.D. y Lester J.N. (2000) Abiotic behavior of organic micropollutants in soils and the aquatic environment. A review: II. Transformations. *Environmental Technology*. **21**:865-882.

Sung-Chul K. y Carlson K. (2007) Temporal and Spatial Trends in the Occurrence of human and veterinary antibiotics in aqueous and river sediment matrices. *Environmental Science Technology*. **41**:50-57.

Ternes T. A., Herrmann N., Bonerz M., Knacker T., Siegrist H. y Joss A. (2004) A rapid method to measure the solid –water distribution coefficient (Kd) for pharmaceuticals and musk fragrances sewage sludge. *Water Research*.**38**:4075-4084.

Tixier C., Singer H.P., Oellers S. y Müller S. (2003) Occurrence and fate of carbamazepine, clofibric acid, diclofenac, ibuprofen, ketoprofen, and naproxen in surface waters. *Environmental Science & Technology*. **37**: (6) 1061-1068.

Thomsom (2008) Diccionario de especialidades farmacéuticas. Facultad de Medicina. UNAM.. http://www.facmed.unam.mx/bmnd/dirijo.php?bib_vv=6. Consultado el 27 de marzo del 2011.

Tolls J. (2001) Sorption of veterinary pharmaceuticals in soils: A Review. *Environmental Science & Technology*. **35**: (17) 3397-3406.

Vaughan V. P. y Blough V. N. (1998) Photochemical formation of hydroxyl radical by constituents of natural waters. *Environmental and Science Technology*. **32**:(19) 2947-2943.

Vione D., Feitosa-Felizzola J., Minero C. y Chiron S. (2009) Phototransformation of selected human-used macrolides in surface water: Kinetics, model predictions and degradation pathways. *Water Research*. **43**:1959-1967.

Weber S., Khan S. y Hollender J. (2006) Human risk assessment of organic contaminants in reclaimed wastewater used for irrigation. *Desalination*. **187**:53-64.

Winter A.R., Fish T. A. E., Playle R. C., Smith S. D. y Curtis P. J. (2007) Photodegradation of natural organic matter from diverse freshwater sources. *Aquatic Toxicology*. **84**:215-222.

Wolters A. y Steffens M. (2005) Photodegradation of antibiotics on soil surfaces: laboratory studies on sulfadiazine in an ozone-controlled environment. *Environmental Science and Technology*. **39**:6071-6078.

Xiu-Sheng M., Jian-Yun Y. y Metcalfe C. D. (2005) Carbamazepine and its metabolites in wastewater and in biosolids in a municipal wastewater treatment plant. *Environmental Science and Technology*. **39**:7469-7475.

Yamamoto H., Nakamura Y. Moriguchi S., Nakamura Y., Honda Y., Tamura I., Hirata Y., Hayashi A. y Sekizawa J. (2009) Persistence and partitioning of eight selected pharmaceuticals in the aquatic environment: Laboratory photolysis, biodegradation, and sorption experiments. *Water Research*. **43**: 351-362.

Yu-Chen L. A. y Martin Reinhard M. (2005) Photodegradation of common environmental pharmaceuticals and estrogens in river water. *Environmental Toxicology and Chemistry*. **24**:1303-1309

Yu-Chen L. A., Chih-Ann L., Hsin-Hsin T. Sridhara C. (2010) Potential for biodegradation and sorption of acetaminophen, caffeine, propranolol and acebutolol in lab-scale aqueous environments. *Journal of Hazardous Materials*. **183**:242-250..

Zepp R. G. y Cline D. M. (1977) Rates of direct photolysis in aquatic environment. *Environmental Science & Technology*. **11**:359-366

Zhang Y., Geißen S. y Gal C. (2008) Carbamazepine and diclofenac: Removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies. *Chemosphere*. **73**:1151-1161.

Zhang L, Xu C., Chen Z., Li X. y Li Peijun L. (2010) Photodegradation of pyrene on soil surfaces under UV light irradiation. *Journal of Hazardous Materials*. **173**:(1-3) 168-172.

Zsolnay A. (2003) Dissolved organic matter: artefacts, definitions, and functions. *Geoderma*. **113**:187-209.

Anexo I. Descripción del método analítico para la determinación de contaminantes emergentes en agua (Gibson et al., 2007)

Extracción

Las muestras irradiadas de 100 mL fueron acidificadas con 200 μ L de ácido sulfúrico concentrado y 10,000 ng de los estándares de recuperación (ácido clorofénico-, 10-11, dihidrocarbamazepina y [16 H $_2$] bisfenol-A) son adicionados. Posteriormente, el volumen total de agua se hace pasar a través de cartuchos OASIS[®] HLB (200 mg de la fase estacionaria), previamente acondicionados con dos lavados de 5 mL de acetona grado HPLC seguido por un lavado con 5 mL de solución de ácido acético al 5%. (Figura I.1)

Elución

La elución de los analitos retenidos en los cartuchos se divide en dos fases: a) la primera elución que contiene a los contaminantes naproxeno y carbamazepina se obtiene lavando los cartuchos con 5.5 mL de una solución 40:60 de acetona-buffer 0.1M NaHCO $_3$, siguiente a estos los cartuchos son secados durante una hora con un flujo de vacío; b) La segunda elución que contiene al triclosán se obtiene eluyendo los cartuchos con 6 mL de acetona (Figura I.2).

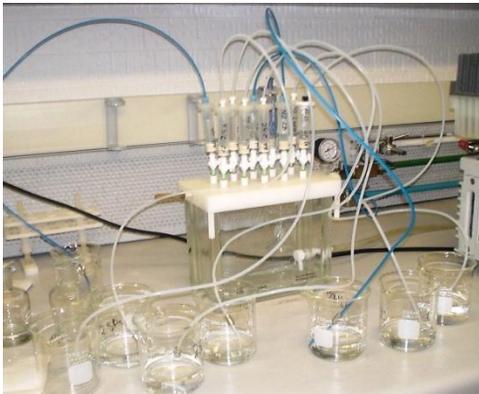


Figura Anexo I.1 Extracción de las muestras irradiadas.



Figura Anexo I. 2. Elución de las muestras irradiadas.

Concentración y derivatización

Tras la elución, el exceso de agua en los extractos es eliminado mediante una extracción líquido-líquido de la fracción de fármacos, seguida por la adición de sulfato de sodio anhidro en ambas fases para la total eliminación de agua. A continuación, ambas fases

extraídas son evaporadas hasta aproximadamente 300 µL y se adicionan 10,000 ng de los estándares internos gemfibrozil y [⁴H₂]4-*n*-nonilfenol a cada muestra de la fase de fármacos y fenoles respectivamente, la Tabla Anexo I.1 muestra los tiempos de retención y los iones característicos de los compuestos y los estándares utilizados.

Una vez agregados los estándares internos, los concentrados son evaporados hasta la sequedad con un flujo suave de nitrógeno de ultra alta pureza. La fase de fármacos es reconstituida con 25 µL de acetato de etilo y 75 µL del reactivo derivatizante N-terbutildimetilsilil-N-metiltrifluoracetamida (MTBSTFA) con 1% de *t*-butildimetilsililclorano (TBDMSCI).

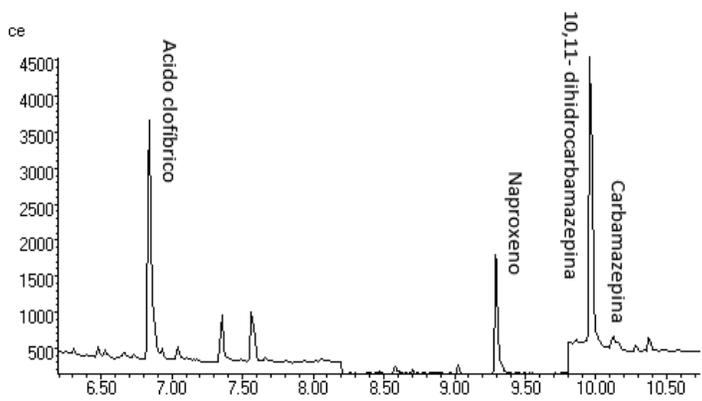
En tanto que, la fase que contiene a triclosán es reconstituida con 35 µL de piridina y 65 µL del reactivo derivatizante N, O-Bis (trimetilsilil) trifluoracetamida (BSTFA) con 1% de trimetilsililclorano (TMSI). La reacción de derivatización se lleva a cabo durante 30 minutos a 60 °C para ambas fases. Si este procedimiento solo ocurría hasta la extracción en fase sólida, los cartuchos empleados eran almacenados a -15°C para el posterior análisis de los contaminantes de interés.

Análisis cromatográfico

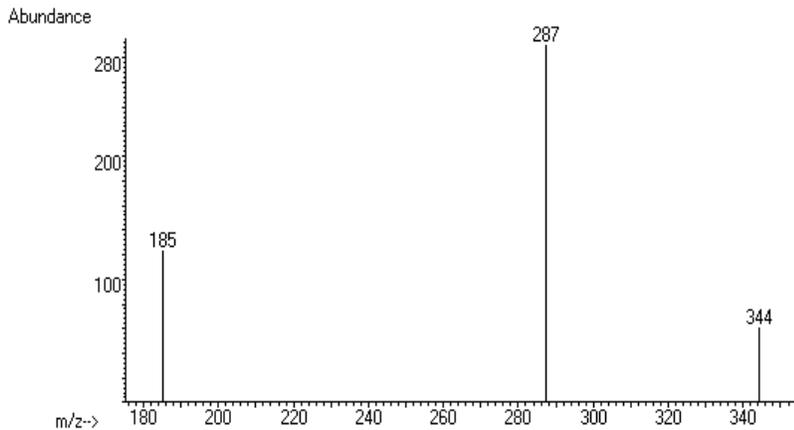
Finalmente, los compuestos derivatizados son analizados por cromatografía de gases con detección selectiva de masas, en la Tabla Anexo 1.2 se muestra las condiciones de operación del cromatógrafo de gases. La Figura Anexo I.3 presenta los cromatogramas y espectros de los compuestos estudiados.

Tabla Anexo I.1 Compuestos y estándares empleados, tiempos de retención e iones característicos de compuestos estudiados y estándares empleados.

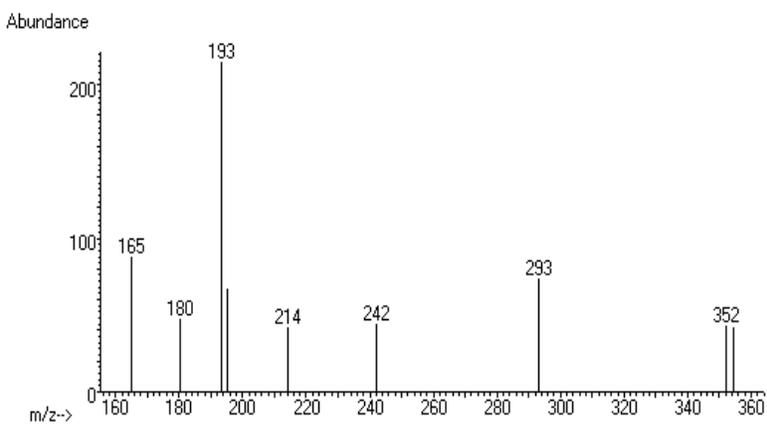
Estándares/Compuesto	Tiempo	Iones		
Ácido clofibrico	6.95	<u>143</u>	271	243
10, 11 Dihydrocarbamazepina	10.1	<u>195</u>	295	
[¹⁶ H ²] bisfenol-A	8.84	<u>368</u>	386	
Gemfibrozil	8.8	<u>243</u>	179	307
[⁴ H ²]4- <i>n</i> -nonilfenol	7.5	<u>183</u>	296	
Naproxeno	9.4	<u>287</u>	185	344
Carbamazepina	10.25	<u>193</u>	293	
Triclosán	8.6	<u>200</u>	347	362



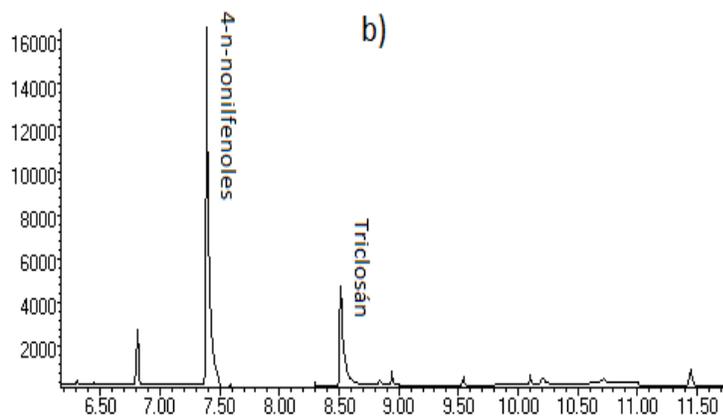
a) Cromatograma de los fármacos ácidos



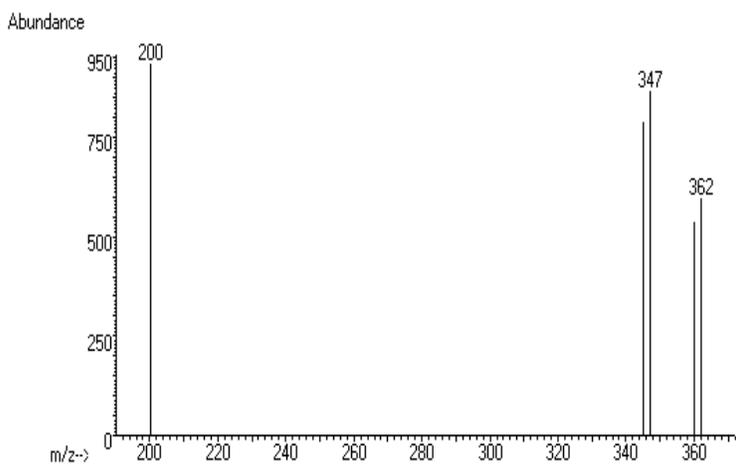
b) Espectro de naproxeno



c) Espectro de masas de carbamazepina



d) Cromatograma de los fenoles



d) Espectro de masas del triclosán

Anexo II. Descripción del método analítico para la determinación de contaminantes emergentes en suelos (Durán-Álvarez et al., 2009)

Después de la irradiación, se pesan 5 gramos de suelo de cada prueba y se ponen con ayuda de un embudo, dentro de las celdas de aceros inoxidables y mezclados con 2 gramos de tierra de diatomeas (Figura II.1).

Posteriormente, se adicionan 10,000 ng de los estándares de recuperación (ácido clofibrico, 10-11, dihidrocarbamazepina y [¹⁶H₂]bisfenol-A) a la mezcla y se extraen, usando el equipo de extracción acelerada con disolventes (ASE), el disolvente la mezcla es acetona-hexano-ácido acético (49:49:2) y bajo las siguientes condiciones: a) temperatura: 100°C, b) presión: 100 psi, c) tiempo de precalentamiento: 0 minutos, d) tiempo estático: 5 minutos, e) 2 ciclos. Los extractos obtenidos (15 mL) deben evaporarse hasta un volumen de 5 mL en un evaporador rotatorio controlando la presión para evitar pérdidas por volatilización (Figura I.2.2).

Los procedimientos de preparación de las muestras extraídas son iguales a los mencionados para las muestras de agua.



Figura Anexo II.1. Muestras en las celdas de acero.



Figura Anexo II.2. Muestras en el equipo de extracción acelerada con disolventes (ASE)

Tabla Anexo 1.2 Condiciones de operación del cromatógrafo de gases HP 6890 acoplado al detector de masas HP 5973N

Sistema integral GC-MS	Condición				
	Inyector	Modo de inyección	Volumen de inyección		Temperatura del puerto
Splitless		1 µL		250 °C	
Horno	Rampa de temperatura				
	280 °C por 10 minutos				
	100 °C por 1 minuto	20°C/min			
Columna	Longitud	Grosor	Grosor fase estacionaria	Gas acarreador	Flujo de gas
	30 m	0.25 mm	0.25 µm	Helio	1 mL/min
Detector de masas	Modo	Temp. Interfase	Temp. Fuente	Temp. cuadrupolo	Energía del electrón
	SIM	250 °C	230 °C	150 °C	-70 eV

Anexo III. Resultados experimentales de la irradiación de matrices acuáticas.

En este anexo se presentan los resultados de las concentraciones del agua HPLC, residual y de manantial a distintos tiempo de irradiación

Tabla Anexo III.1. Resultados de agua HPLC (fotodegradación directa)

Tiempo [min]	Naproxeno (C_T/C_0)	Carbamazepina (C/C_0)	Triclosán (C_T/C_0)	COT	pH
0	1.000±0	1.000±0	1.000±0	1.00	6.35
5	0.669±0.01	0.991±0.16	0.063±0.02	1.00	6.33
10	0.417±0.01	0.826±0.21	0.006±0	0.94	6.40
20	0.252±0.02	0.361±0.04	0.004±0	0.89	6.35
30	0.110±0.02	0.301±0.13	0.001±0	0.91	6.26
60	0.005±0	0.277±0.03	0.000±0	0.72	6.38
120	0.005±0	0.265±0.03	0.000±0	0.43	6.54

Tabla Anexo III.2. Resultados de agua residual (fotodegradación natural)

Tiempo [min]	Naproxeno (C_T/C_0)	Carbamazepina (C_T/C_0)	Triclosán (C_T/C_0)	pH
0	1.000±0	1.000±0	1.000±0	7.49
5	0.981±0.03	0.998±0	0.628±0.01	7.56
10	0.923±0.07	0.999±0	0.212±0.01	7.67
20	0.774±0.06	0.990±0	0.066±0.01	7.70
30	0.593±0.01	0.967±0	0.006±0.01	7.74
60	0.283±0.03	0.806±0	0.000±0	7.86
120	0.059±0.01	0.656±0	0.000±0	8.02

0

Tabla Anexo III.3. Resultados de agua de manantial (fotodegradación natural)

Tiempo[min]	Naproxeno (C_T/C_0)	Carbamazepina (C_T/C_0)	Triclosán (C_T/C_0)	pH
0	1.000±0	1.000±0	1.000±0	7.40
2.5	0.750±0	0.910±0	0.124±0.04	7.54
5	0.589±0	0.755±0	0.094±0.02	7.57
10	0.356±0	0.540±0	0.017±0.01	7.60
30	0.215±0	0.465±0	0.005±0	7.68
60	0.030±0	0.415±0	0.000±0	7.88
120	0.010±0	0.380±0	0.000±0	8.02

Anexo IV. Resultados experimentales obtenidos de la irradiación de la matriz suelo**Tabla Anexo IV.1. Resultados del suelo con materia orgánica natural.**

Tiempo [min]	Naproxeno (C_T/C_0)	Carbamazepina (C_T/C_0)	Triclosán(C_T/C_0)
0	1.00	1.00	1.00
10	0.95	0.99	0.97
20	0.90	0.96	0.90
30	0.88	1.00	0.85
60	0.74	0.97	0.84
120	0.65	0.95	0.80

Anexo V. Resultados experimentales de la variación de la concentración de cada fármaco a diferentes concentraciones de MOD.

Figura AnexoV.1 Fármaco: naproxeno.

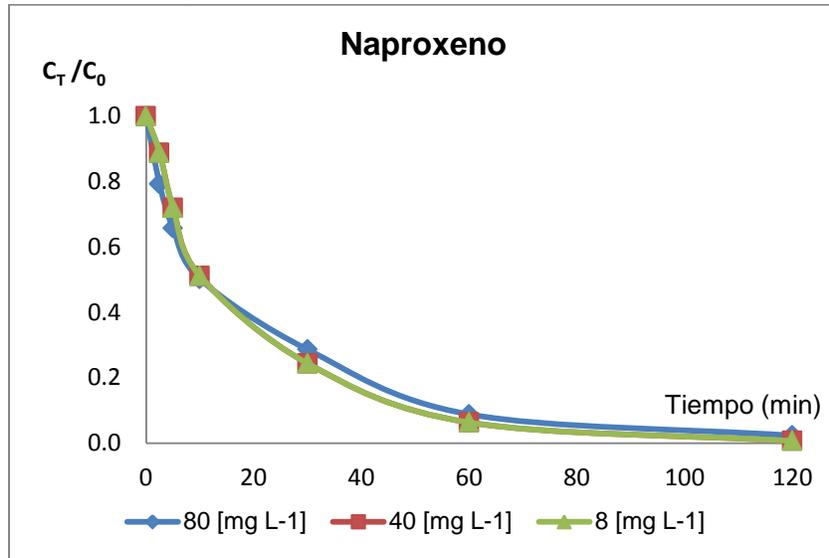


Figura AnexoV.2 Fármaco: carbamazepina

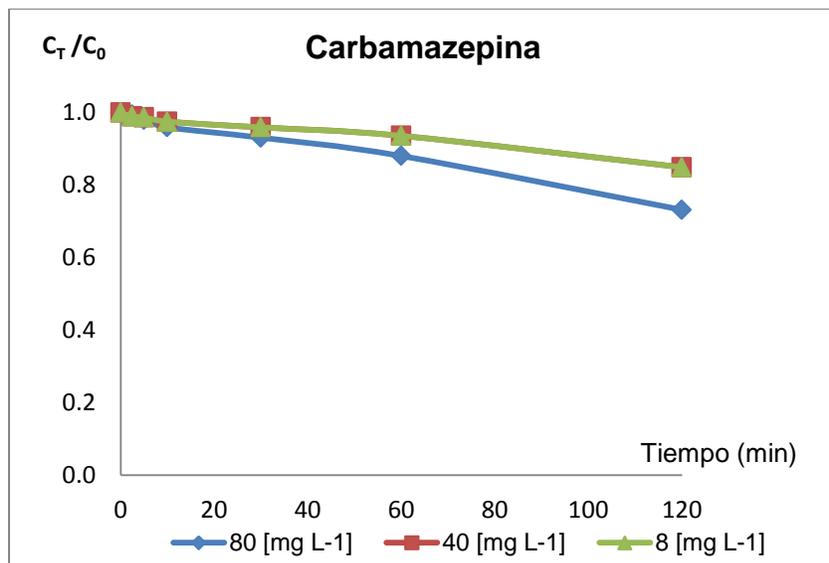
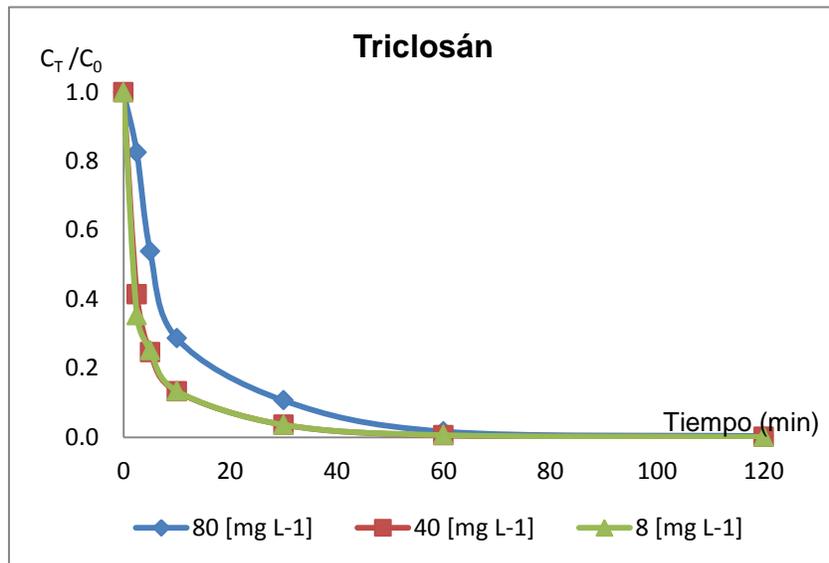


Figura AnexoV.3 Fármaco: triclosán



Anexo VI. Resultados experimentales de la irradiación del suelo sin materia orgánica

Tiempo [min]	Naproxeno (C_T/C_0)	Carbamazepina (C_T/C_0)	Triclosán(C_T/C_0)
0	1.00	1.00	1.00
10	0.97	1.00	0.97
20	0.95	0.98	0.96
30	0.93	0.97	0.94
60	0.81	0.95	0.89
120	0.62	0.92	0.53

Anexo VII. Resultados experimentales de la variación de la concentración de cada fármaco a diferentes concentraciones de iones nitrato.

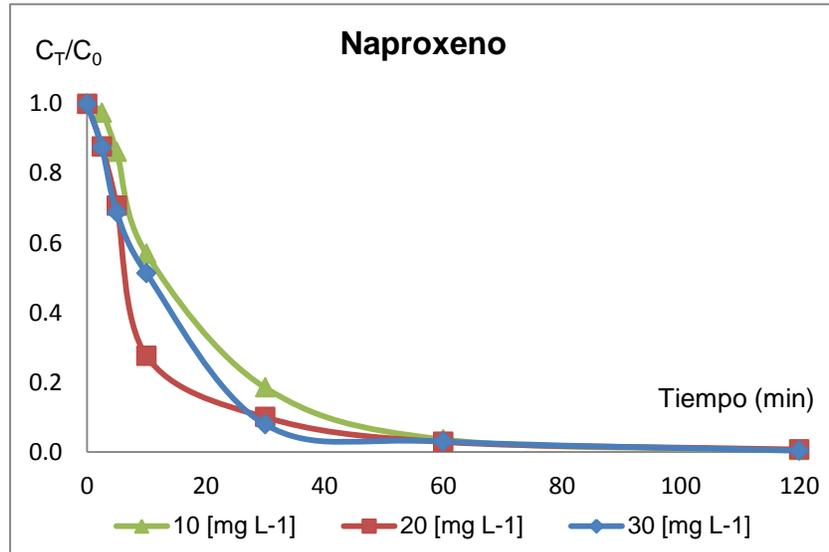


Figura AnexoVI.1 Fármaco: naproxeno

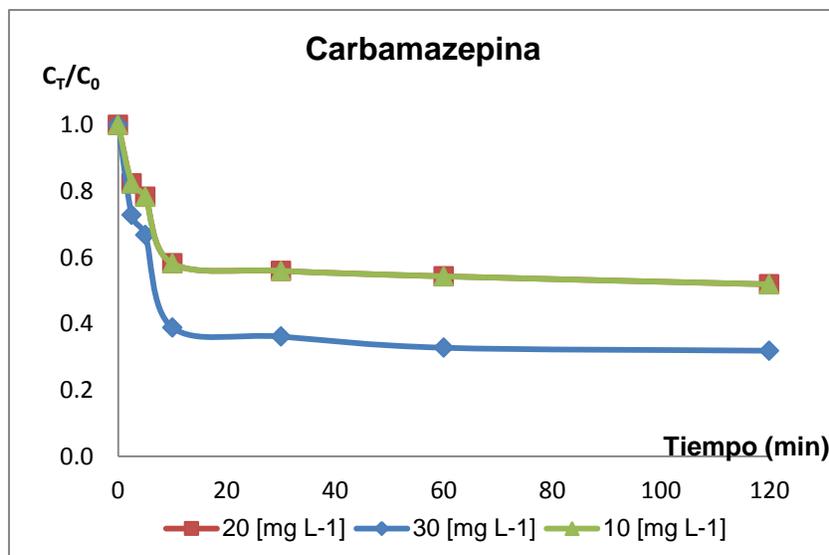


Figura AnexoVI.2 Fármaco: carbamazepina

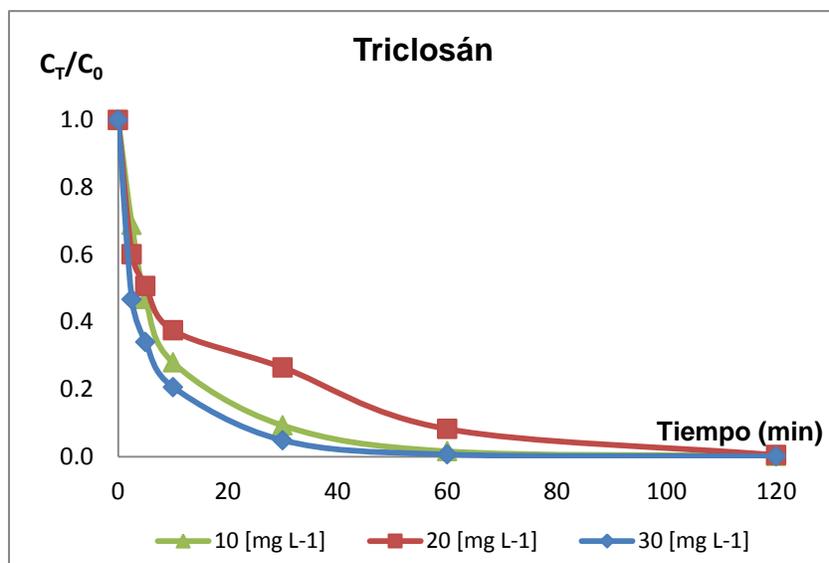


Figura AnexoVI.3 Fármaco: triclosán.

Anexo VII. Coeficiente de correlación de cada cinética de fotodegradación.

Matriz	Naproxeno	Carbamazepina	Triclosán
HPLC	0.950	0.561	0.642
Residual	0.992	0.965	0.775
Manantial	0.943	0.671	0.792
MOD (8mgC L ⁻¹)	0.996	0.981	0.925
MOD (40mgC L ⁻¹)	0.996	0.981	0.925
MOD (80mgC L ⁻¹)	0.979	0.987	0.949
iones nitratos (10mg·L ⁻¹)	0.948	0.509	0.970
iones nitratos (20mg·L ⁻¹)	0.925	0.509	0.982
iones nitratos (30mg·L ⁻¹)	0.961	0.510	0.960
Suelo con MON	0.962	0.551	0.750
Suelo sin MON	0.899	0.959	0.990

Anexo IX. Regresión línea de las cinéticas de fotodegradación de todos los compuestos en todas las matrices empleadas.

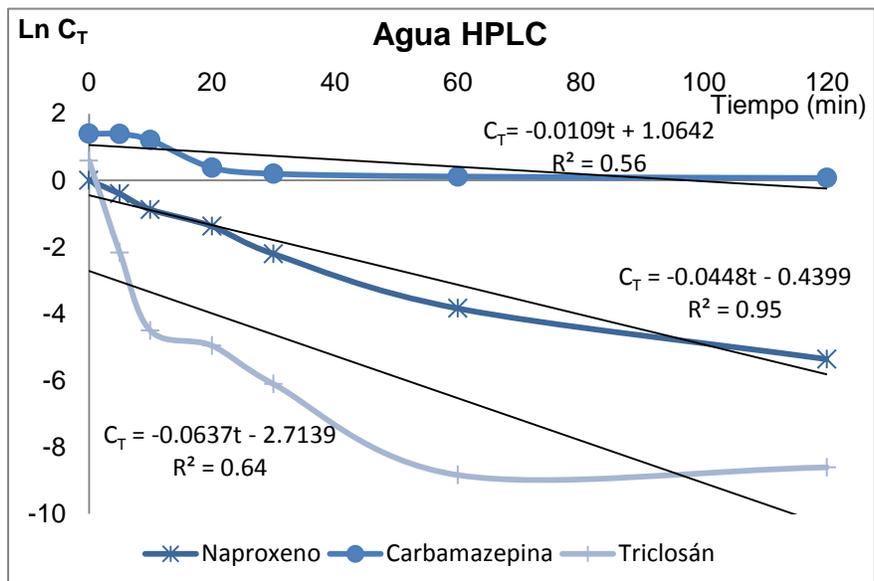


Figura Anexo IX.1 Agua HPLC

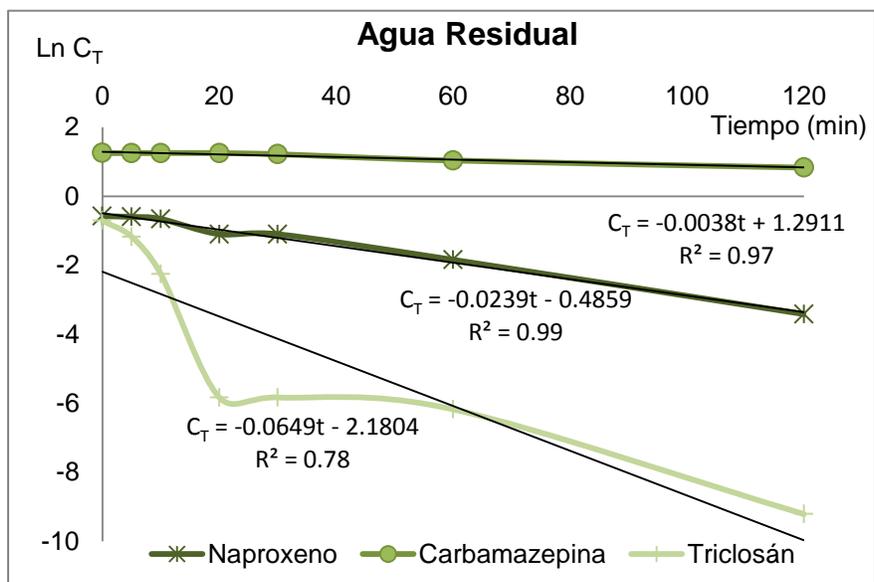


Figura Anexo IX.2 Agua Residual

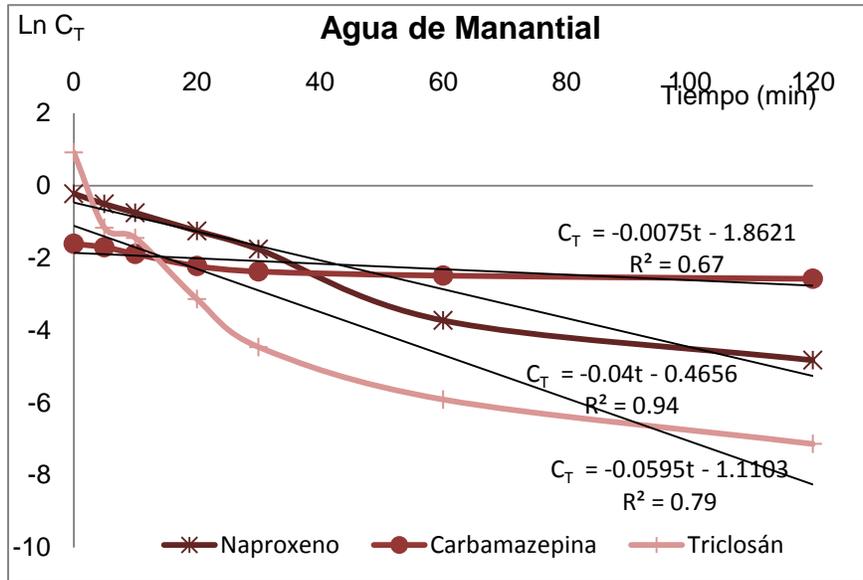


Figura Anexo IX.3 Agua de manantial

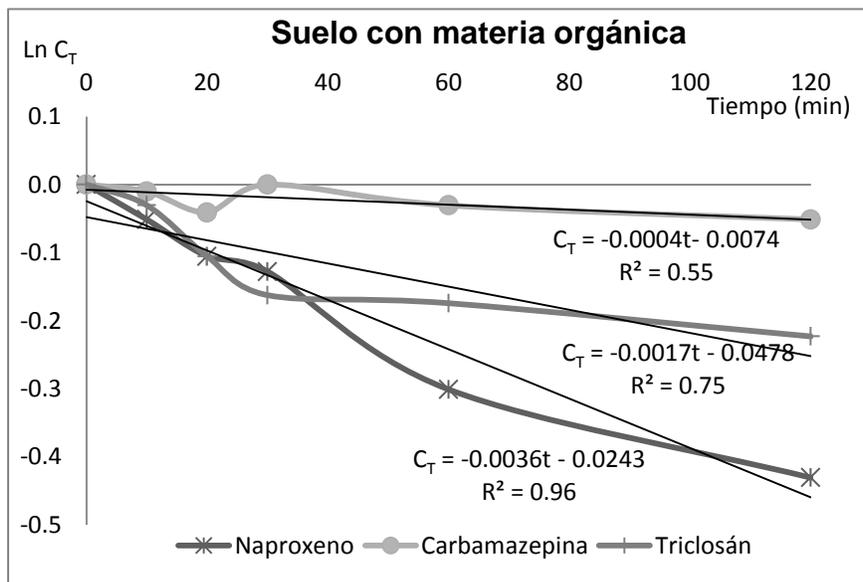


Figura Anexo IX.4 Suelo con materia orgánica

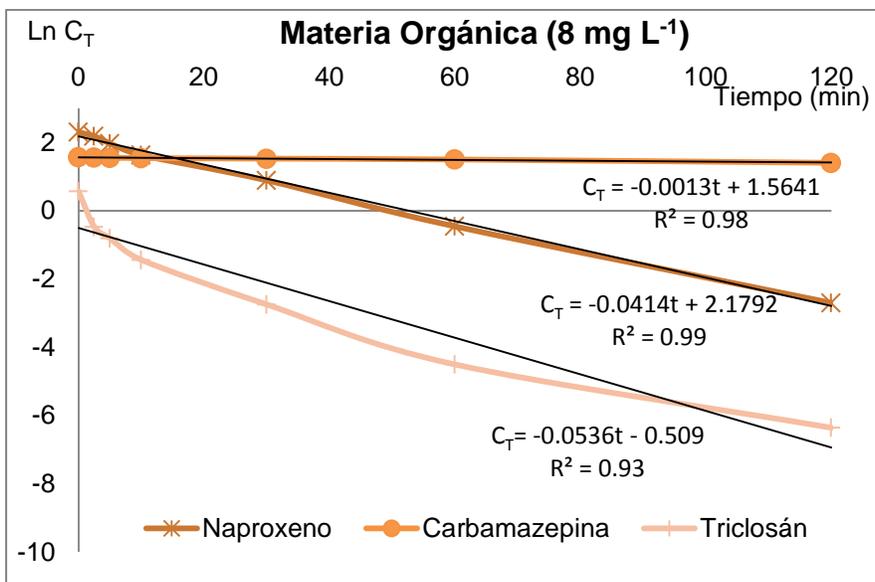


Figura Anexo IX.5 Materia orgánica concentración baja

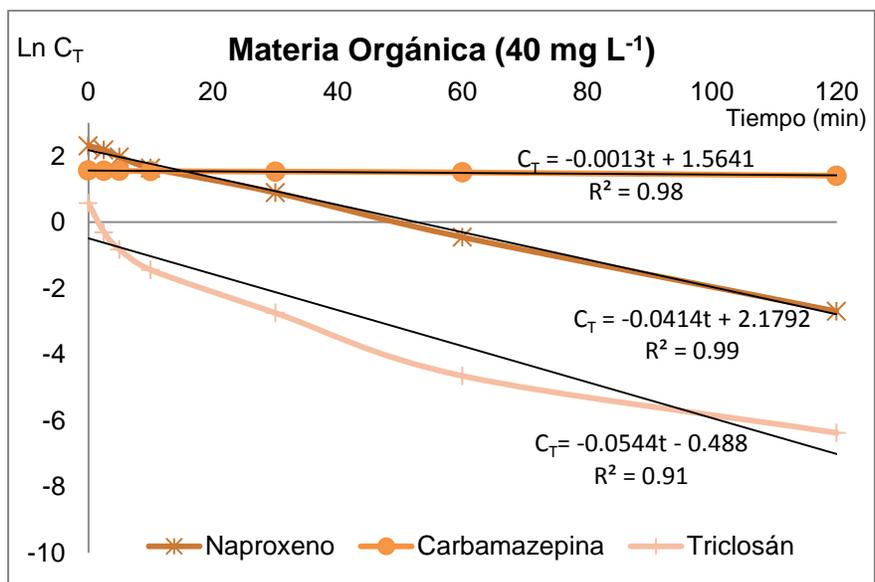


Figura Anexo IX.6 Materia orgánica concentración media

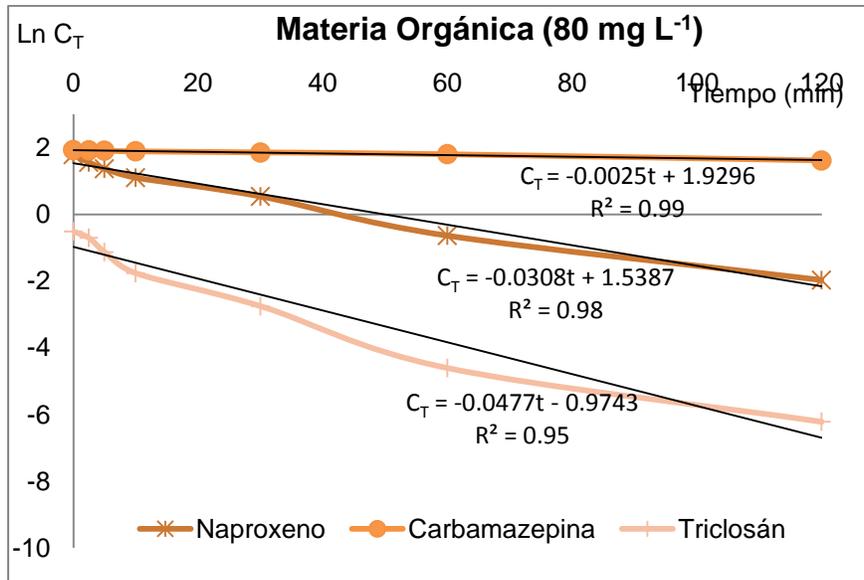


Figura Anexo IX.7 Materia orgánica concentración alta

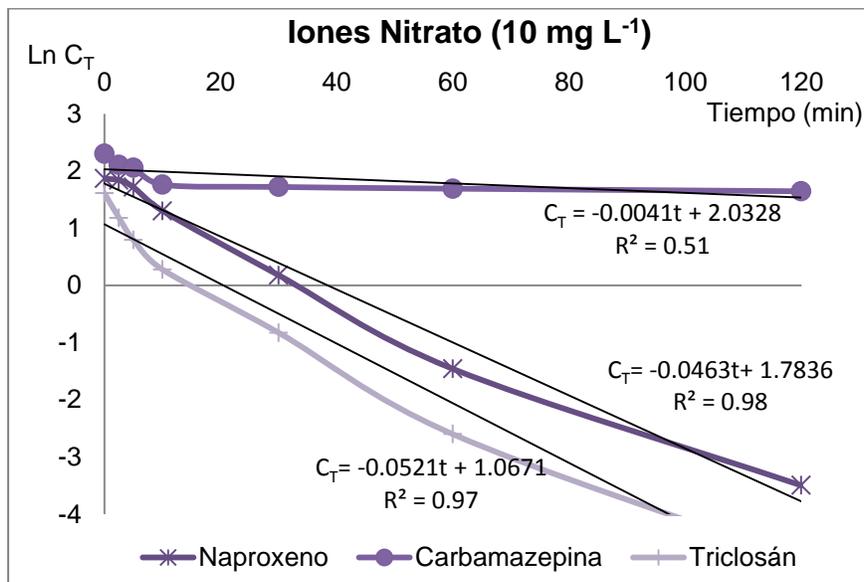


Figura Anexo IX.8 Iones nitrato concentración baja

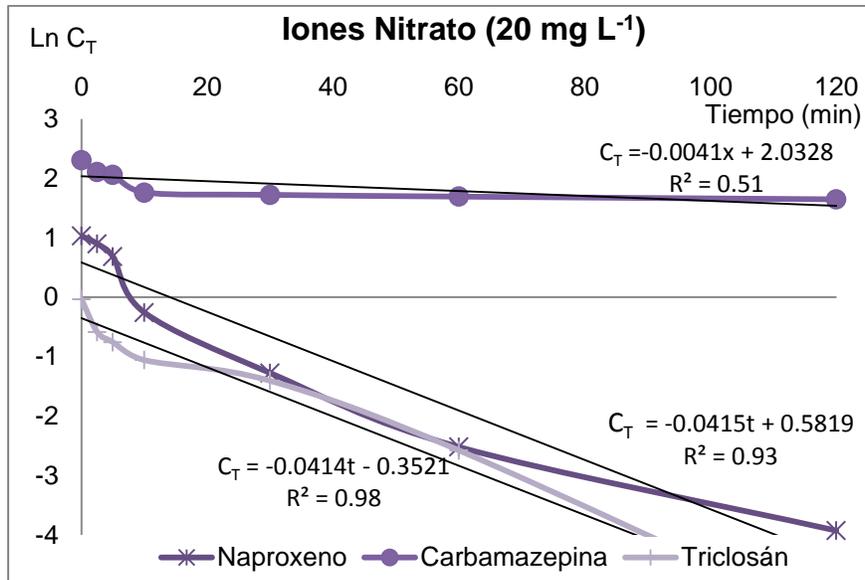


Figura Anexo IX.9 Iones nitrato concentración media

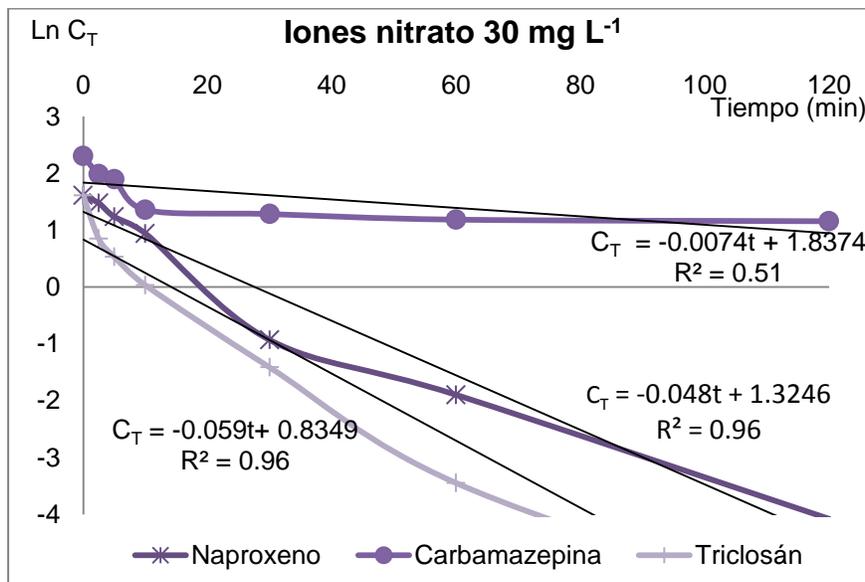


Figura Anexo IX.9 Iones nitrato concentración alta

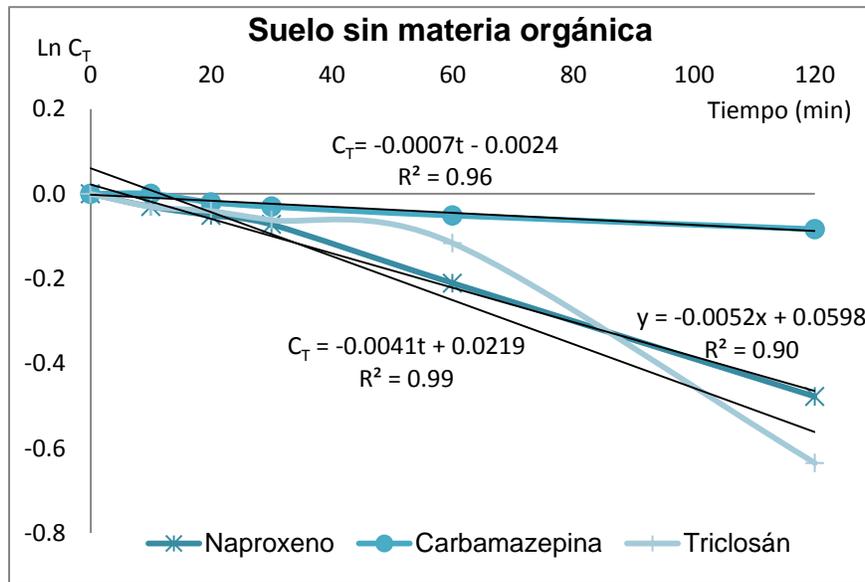


Figura Anexo IX.10 Suelo sin materia orgánica