



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería
Campus Morelos

Remoción del compuesto emergente carbamazepina mediante
Fotocatálisis Heterogénea con TiO_2

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA AMBIENTAL

P r e s e n t a

I.Q. YURIDIA SOLIS ARCOS

Directora de Tesis

Dra. Silvia L. Gelover Santiago

México, D.F., Abril del 2013



JURADO ASIGNADO:

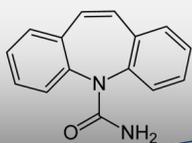
Presidente: Dra. Orta Ledesma María Teresa
Secretario: Dr. Buitrón Méndez Germán
Vocal: Dra. Gelover Santiago Silvia Lucila
1 er. Suplente: Dr. Thangarasu Sarasvathi Pandiyan
2 d o. Suplente: Dra. Mijaylova Nacheva Petia

Lugar donde se realizó la tesis

Instituto Mexicano de Tecnología de Agua (IMTA)
Paseo Cuauhnáhuac # 8532
Col. Progreso
Jiutepec, Morelos, México
C.P. 62550

TUTOR DE TESIS:

DRA. SILVIA L. GELOVER SANTIAGO



DEDICATORIA

Gracias **Dios** por permitirme nuevamente tener FE y tomar las riendas de mi vida, sé que me hiciste pasar por diversos caminos para que me diera cuenta de lo maravilloso que es encontrarte.

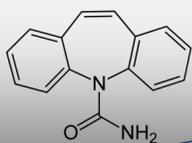
Con gran Amor, cariño y respeto dedicó de una manera muy especial este trabajo de investigación a mis padres (+) **Raúl Solís Nájera** y **Gloria Arcos Millán**, personas importantes y trascendentes en mi proyecto de vida a mi hermosa madre con quien sigo compartiendo los grandes retos que existen en ella. Papá sé que donde quiera que estés estarías orgulloso de tu media ingeniera.

A mis Hermanos **Alma, Nelly, Jesús, Marcela, Uli** y a sus retoños por ser mis compañeros, amigos y por el apoyo recibido todos estos años, al compartir conmigo triunfos, fracasos, sueños e inquietudes y ayudarme a salir adelante en los momentos más adversos de mi vida.

A mi pequeña Princesita **María Fernanda** por ser la personita más importante y valiosa en mi vida y que gracias a ti me esfuerzo en ser una mejor mujer, madre, profesionista, simplemente TE AMO.

A **Marú** una excelente amiga y persona a quien quiero mucho para ti mi admiración y respeto, así como a tus hijos **Javier** y **Abril** por siempre hacerme sentir bien y darme una lección haciéndome ver que a pesar de cualquier circunstancia tienes que luchar por tus sueños.





AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA) y al Posgrado de Ingeniería de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) campus Morelos, por el apoyo prestado en sus instalaciones y equipos para el desarrollo experimental de este trabajo.

Dra. Silvia L. Gelover Santiago

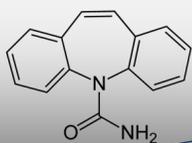
Gracias por su apoyo, enseñanzas, dedicación y por guiarme en la elaboración de esta tesis.

Personal de la DEPFI por su eficiencia en su trabajo

- *M.I. José Cruz*
- *C.P. Omar Román*
- *Olga Guzmán*

A mis Amigos del IMTA, Juan, Cristina, Iván, Jesús Linares, Jesús Roque, Agustín, Magda, y Karina por su apoyo y hacer que mi estancia en esta institución fuera agradable y llena de diversión a cada uno de ustedes gracias.



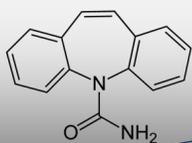


ÍNDICE GENERAL

RESUMEN

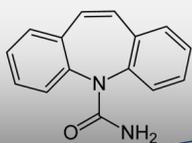
1.INTRODUCCIÓN	2
2.ANTECEDENTES	4
2.1 Fuentes de abastecimiento de agua potable.....	4
2.1.1 El tratamiento de agua residual con fines de recarga de acuíferos. ventajas y desventajas.....	5
2.1.2 Normatividad en México para la recarga de acuíferos	6
2.1.3 Presencia de contaminantes emergentes en agua subterránea y su importancia	12
2.2 Estudio de contaminantes emergentes	15
2.2.1 Características del compuesto carbamazepina	19
2.2.2 Rutas metabólicas del compuesto carbamazepina en la degradación de fármacos.....	20
2.2.3 Antecedentes sobre la degradación de carbamazepina (CBZ).....	21
2.2.4 Procesos de remoción de contaminantes emergentes de agua subterránea	26
2.2.4.1 Procesos de membranas.....	26
2.2.4.2 Tratamientos fisicoquímicos.....	30
2.3 Procesos de oxidación química avanzada	30
2.3.1 Fotocatálisis heterogénea con TiO ₂	32
2.3.1.1 Factores que afectan el desempeño de la fotocatalisis heterogénea.....	36
2.3.1.1.1 pH.....	36
2.3.1.1.2 Temperatura	36
2.4. Determinación inmunológica de Elisa para la cuantificación de CBZ	36
2.4.1. Sensibilidad del Kit abraxi.....	38
2.4.2 Reproducibilidad	38
2.4.3 Selectividad	38
2.4.4 Reactividad.....	38
2.4.5 Consideraciones generales de la técnica	39
2.4.6 Materiales del Kit abraxi Carbamazepina.....	39
3. HIPÓTESIS	40
4. OBJETIVOS.....	41
5. METODOLOGÍA	42





5.1 Preparación de agua sintética con la molécula modelo carbamazepina	42
5.2 Estrategia experimental	43
5.3 Concentrador autónomo para la degradación de carbamazepina en agua	45
5.3.1 Modo de operación continuo de recirculación en el reactor CPC	47
5.4 Catalizador TiO ₂	48
5.5 Diseño de experimentos factorial 2 ²	51
5.5.1 Condiciones de trabajo.....	51
5.5.2 Tiempo de tratamiento (muestreos entrada/salida).....	52
5.5.3 Respuesta a medir	53
5.6. Tiempo de Residencia	53
5.7 Cálculo del tiempo de retención en el reactor CPC para obtener las muestras fotodegradadas.....	54
5.8 Medición de la radiación en el proceso de degradación	55
5.9 Estudio de degradación de carbamazepina en el fotoreactor	56
5.10 Remoción de carbamazepina mediante fotólisis	56
5.11 Adsorción de carbamazepina en el catalizador TiO ₂	57
5.12 Determinación inmunológica de la carbamazepina	57
5.12.1 Procedimiento de la técnica Elisa (abraxis) para la determinación de carbamazepina	57
5.13 Degradación de muestras de carbamazepina en agua sintética	61
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	62
6.1 Curva de calibración para cuantificar la concentración de carbamazepina	62
6.2 Degradación por fotólisis	64
6.3 Efecto del catalizador sobre la concentración de CBZ en ausencia de luz solar.....	66
6.4 Degradación de carbamazepina en función del tiempo para cuatro concentraciones	67
6.4.1 Degradación de CBZ (2000 ng/L).....	67
6.4.2 Degradación de CBZ (1000 ng/L).....	71
6.4.3 Degradación de CBZ (500 ng/L) durante 1 hora de exposición solar	73
6.4.4 Degradación de CBZ (500 ng/L) durante 3 horas de exposición solar	76
6.4.5 Degradación de CBZ (150 ng/L)	80
6.5 Análisis de resultados del diseño factorial 2 ²	83





7. CONCLUSIONES.....91

8. PERSPECTIVAS92

9. REFERENCIAS.....93

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Calidad del agua residual tratada para recarga artificial de acuíferos8

Tabla 2. Límites máximos permisibles de contaminantes químicos para recarga artificial de acuíferos con agua residual tratada.....9

Tabla 3. Límites máximos permisibles de contaminantes químicos orgánicos para recarga artificial de acuíferos con agua residual tratada.....10

Tabla 4. Límites máximos permisibles de contaminantes para las aguas tratadas que se reúsen para infiltración a un acuífero.....11

Tabla 5. Concentración (ng/L) de fármacos en agua subterránea.....13

Tabla 6. Efectos de contaminantes emergentes a la salud de los seres humanos y de especies animales14

Tabla 7. Características físico-químicas de la carbamazepina19

Tabla 8. Concentración y % de remoción de 3 fármacos a las 24 horas en influentes y efluentes de una planta de tratamiento de aguas residuales.....22

Tabla 9. Subproductos reportados de la oxidación de carbamazepina.....25

Tabla 10. Parámetros característicos de tecnologías con membranas27

Tabla 11. Tabla que muestra la preparación de las diferentes concentraciones empleadas en el estudio.....43

Tabla 12. Condiciones de las variables pH y concentración en el diseño 2²51

Tabla 13. Arreglo experimental de los factores pH y concentración inicial del fármaco en estudios de remoción del emergente CBZ mediante FH/TiO₂52

Tabla 14. Configuración de los controles, estándares y muestras problemas en el microtiter ELISA..58

Tabla 15. Diferentes estándares y su concentración para la cuantificación de carbamazepina62

Tabla 16. Datos obtenidos en el experimento de degradación de 2000 ng/L de carbamazepina68

Tabla 17. Datos obtenidos en el experimento de degradación de 1000 ng/L de carbamazepina71

Tabla 18 Datos obtenidos en el experimento de degradación de 500 ng/L de carbamazepina74



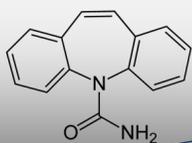


Tabla 19 Datos obtenidos en el experimento de degradación de 500 ng/L de carbamazepina durante 3 horas de tratamiento FH/TiO₂.....77

Tabla 20 Datos obtenidos en el experimento de degradación de 150 ng/L de carbamazepina durante 3 horas de tratamiento FH/TiO₂.....80

Tabla 21 Efectos de pH y concentración inicial en la remoción del fármaco CBZ.....86

Tabla 22 ANOVA del diseño 2² para concentración final (remoción) de CBZ por FH/TiO₂87

Tabla 23. Coeficientes de regresión para concentración final90

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura química de la carbamazepina20

Figura 2. Estructuras químicas de los compuestos derivados de la carbamazepina **a)** carbamazepina (Cbz), **b)** Oxycarbamazepina (OxCz), **c)** Carbamazepina 10-11 epóxido (Cbz-Ep), **d)** 2-hidroxicarbamazepina (2-OH-Cbz), **e)** Iminostilbeno (IM), **f)** 10-hidroxi-10,11-dihidrocarmamazepina (10-OH-CbZ), **g)** 10,11-dihidro-trans-10,11dihidroxi-carbamazepina (DiOH-Cbz), **h)** 9-hidroximetil-10-carbomolacridan (9ac), **i)** acridina (AC), y **j)** Acridone (AO)21

Figura 3. Procesos de separación con membrana.....27

Figura 4. Esquema del sistema de Fotocatálisis.....33

Figura 5. Diagrama de banda de energía en una partícula esférica de dióxido de titanio ...34

Figura 6. Vía de degradación de carbamazepina mediante fotocatalisis con TiO₂35

Figura 7. Diferentes reactivos empleados en la técnica de ELISA.....38

Figura 8. Estrategia experimental para el estudio de la degradación fotocatalítica de carbamazepina44

Figura 9. Esquema de un Cilindro Parabólico Compuesto (CPC), y como refleja la radiación solar que llega en diferentes ángulos de incidencia46

Figura 10. Reactor Autónomo47

Figura 11. TiO₂ en forma inmovilizada sobre pequeños cilindros o anillos de vidrio Pyrex49

Figura 12. Estructura cristalina de la Anatasa49

Figura 13. Varillas de TiO₂ inmovilizado50

Figura 14. Varillas de TiO₂ inmovilizado introducidas dentro del reactor.....50

Figura 15. Panel fotovoltaico de la Instalación Meteorológica del IMTA56

Figura 16. Kit ELISA para la determinación de la concentración de carbamazepina.....57



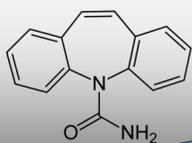


Figura 17. Adición de reactivos, muestras, estándares, al Kit ELISA para la determinación de la concentración de carbamazepina58

Figura 18. Reacción de calor para evaluar la concentración de CBZ en la solución.....59

Figura 19. Reacción de frenado.....60

Figura 20. Detector de ELISA.....60

Figura 21. Curva de calibración para la cuantificación de carbamazepina63

Figura 22 Repetibilidad de la curva de calibración para la cuantificación de carbamazepina64

Figura 23. Degradación por fotólisis de CBZ durante 3 horas de radiación solar65

Figura 24 Temperatura del estudio de fotólisis en la degradación de CBZ durante 3 horas de radiación solar.65

Figura 25. Porcentaje (%) de degradación de carbamazepina en relación a la energía acumulada66

Figura 26 comportamiento de adsorción en TiO₂ de CBZ con una [500 ng/L] durante 3 horas sin tratamiento de radiación UV.67

Figura 27 pH y comportamiento de concentración de 2000 ng/L de carbamazepina respecto al tiempo de exposición solar.....69

Figura 28 Comportamiento de temperatura de una muestra de carbamazepina en agua con una concentración de 2000 ng/L.....70

Figura 29 Porcentaje (%) de degradación de 2000 ng/L de carbamazepina en relación a la energía acumulada70

Figura 30 Porcentaje de degradación de 1000 ng/L de carbamazepina con respecto al tiempo de exposición solar72

Figura 31 Temperatura de una muestra de CBZ con concentración de 1000 ng/L.....72

Figura 32 Degradación de carbamazepina con relación a la energía acumulada en el reactor solar73

Figura 33 Degradación de una muestra de CBZ a una concentración de 500 ng/L expuesta a radiación solar durante 1 hora75

Figura 34 Comportamiento de temperatura (°C) de una muestra de 500 ng/L de CBZ.....75

Figura 35 Porcentaje (%)de degradación de carbamazepina en relación a la energía acumulada76

Figura 36 pH y degradación de CBZ en agua a una concentración de 500 ng/L expuesta a 3 horas de radiación solar78

Figura 37 Temperatura (°C) en muestra de agua con CBZ con una [500 ng/L] durante 3 horas de radiación solar.....79



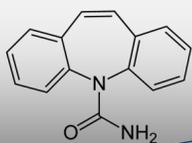


Figura 38 Comportamiento de degradación de 500 ng/L de carbamazepina en función de la energía acumulada en el sistema FH/TiO₂.....79

Figura 39 Degradación de CBZ en agua a una concentración de 150 ng/L expuesta a 3 horas de radiación solar.....81

Figura 40 Temperatura (°C) en muestra de [150 ng/L] de CBZ durante 3 horas de radiación solar82

Figura 41 Comportamiento de energía acumulada (KJ/L) durante 3 horas de radiación solar.....82

Figura 42 Concentración removida de 250 ng/L de carbamazepina a pH 5 durante 3 horas de exposición solar84

Figura 43 Concentración removida de 250 ng/L de carbamazepina a pH 7 durante 3 horas de exposición solar84

Figura 44 Concentración removida de 375 ng/L de carbamazepina a pH 6 durante 3 horas de exposición solar85

Figura 45 Concentración removida de 500 ng/L de carbamazepina a pH 5 durante 3 horas de exposición solar85

Figura 46 Concentración removida de 500 ng/L de carbamazepina a pH 7 durante 3 horas de exposición solar86

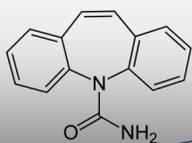
Figura 47 Gráfica de Pareto de efectos estandarizados de pH y concentración inicial en la remoción de CBZ mediante FH/TiO₂88

Figura 48 Gráfica de efectos principales de pH y concentración inicial en la concentración final de CBZ mediante FH/TiO₂.....89

Figura 49 Gráfica de efectos principales de pH y concentración inicial en la degradación de CBZ mediante FH/TiO₂89

Figura 50 Superficie respuesta para la degradación de CBZ.....90



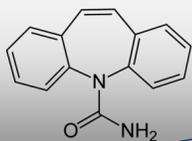


RESUMEN

La carbamazepina, es un fármaco que está siendo considerado por la EPA (Agencia de protección ambiental de Estados Unidos) como posible candidato a ser regulado, y por tanto la importancia de su estudio ya que generalmente se encuentra en diferentes tipos de agua debido a su persistencia en el ambiente. Por lo anterior, es necesario estudiar y/o desarrollar alternativas para su degradación a sustancias más simples, dado que se conoce su difícil remoción, mediante métodos convencionales de tratamiento de aguas. Entre las opciones de tratamiento de aguas con compuestos difíciles de degradar se encuentra la fotocatalisis heterogénea con el uso de catalizadores semiconductores, como el dióxido de titanio (TiO_2), el cual es un catalizador que al ser activado con luz UV puede producir una mineralización completa del compuesto químico. Por ello, el objetivo del presente trabajo fue evaluar la fotocatalisis heterogénea con TiO_2 para la eliminación del compuesto emergente carbamazepina (CBZ), empleando agua sintética como modelo de aguas de rechazo de procesos de tratamiento por membranas, nanofiltración u ósmosis inversa.

Para la remoción de la carbamazepina se estudiaron los procesos: degradación por fotólisis con una concentración del fármaco de 500 ng/L; el efecto del catalizador sobre la concentración de 500 ng/L de CBZ en ausencia de luz solar y fotocatalisis heterogénea, utilizando energía solar y dióxido de titanio inmovilizado como catalizador. Para este último proceso se evaluaron cuatro concentraciones iniciales de CBZ: 2000, 1000, 500 y 150 ng/L respectivamente. Cabe mencionar que en estos estudios se analizó también el comportamiento de pH y temperatura. Inicialmente, se realizó la irradiación del agua contaminada en el fotorreactor solar donde en el interior se encontraba el dióxido de titanio inmovilizado sobre pequeños anillos de vidrio Pyrex. La última etapa consistió en cuantificar la concentración residual del antiepiléptico mediante la técnica de ELISA. Los resultados mostraron que la luz UV (fotólisis), por sí sola no logró degradar al fármaco CBZ de manera significativa alcanzando apenas 8% de remoción. Y, lo que respecta, al efecto del catalizador en la adsorción del antiepiléptico se observó que presentó poca tendencia a adherir al compuesto CBZ sobre su superficie (2%). Finalmente, de las diferentes concentraciones analizadas mediante el proceso de fotocatalisis heterogénea con TiO_2 se concluyó que la eficiencia de remoción del fármaco carbamazepina aumenta al trabajar con un pH cercano o igual a 7, y a una concentración inicial baja de (150-250 ng/L) alcanzando bajo estas condiciones un porcentaje de degradación significativo del 97%.



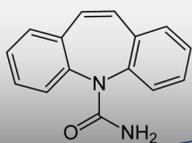


1. INTRODUCCIÓN

El tratamiento de las fuentes de abastecimiento está enfocado en la remoción de la materia orgánica contenida en forma natural en el agua y en la degradación de una gran diversidad de compuestos químicos (orgánicos, inorgánicos, etc.), que están presentes a concentraciones bajas (inferior a 1 mg L^{-1}) (Parson, 2004; Murray y Pearson, 2004). Actualmente existe un interés creciente por el estudio de los contaminantes emergentes, entre los que se encuentran los fármacos y los productos de uso personal, surfactantes, retardantes de fuego, aditivos industriales, esteroides y hormonas, así como los subproductos de la desinfección. Se ha demostrado que estos compuestos se encuentran en el ambiente y se han detectado en fuentes de abastecimiento de agua, aguas subterráneas e incluso en agua potable. Estos compuestos son dañinos para el medio ambiente (García y Santos, 1998). Por lo anterior, y con el fin de mejorar los estándares en la calidad del agua se han generado nuevas tecnologías para el tratamiento de aguas con sustancias difícilmente biodegradables. Una de las alternativas es el proceso de oxidación química avanzada (Murray and Pearson, 2004).

En los procesos de oxidación avanzada se forman radicales hidroxilo ($\text{OH}\cdot$) altamente reactivos, ya que presentan un elevado potencial de oxidación ($E^0 = 2.8 \text{ V}$), característica que los hace muy efectivos para oxidar una amplia gama de contaminantes de manera rápida y no selectiva. En muchos casos se puede lograr la mineralización total (Crittenden *et al*; 2002). En otros, se obtienen subproductos que pueden ser más fáciles de biodegradar comparados con los compuestos originales. Sin embargo, hay casos en los cuales como subproducto de la oxidación, se pueden formar compuestos más resistentes y/o tóxicos que los originales. Hay una gran cantidad de compuestos cuya oxidación es difícil, aplicando incluso oxidantes fuertes. En estos casos se necesita el uso de catalizadores. Entre los procesos con alto potencial para el tratamiento de fuentes de abastecimiento con compuestos difíciles de biodegradar se tiene: La utilización de radiación ultravioleta e involucra el uso de fotocatalizadores semiconductores, como el dióxido de titanio (TiO_2), que es activado con luz ultravioleta para provocar una serie de reacciones primarias de reducción y oxidación en las que se forma el radical libre hidroxilo que es la especie oxidante primaria formada por la activación de TiO_2 . Cuando se genera una concentración suficiente del radical libre hidroxilo y otros radicales, las reacciones de oxidación de los compuestos pueden llegar hasta una mineralización total.



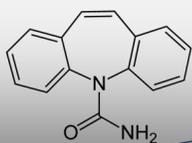


Con la combinación de la técnica anteriormente mencionada se pueden reducir los niveles de DQO/DBO, así como los contaminantes emergentes en la fuente de abastecimiento.

Es importante resaltar que este método (oxidación química avanzada) depende directamente del pH, de las dosis químicas de los reactivos a emplear (TiO_2), así como de la concentración inicial y la requerida de la materia orgánica o compuestos químicos, todos estos parámetros influyen sobre la remoción y la efectividad del proceso de oxidación. Bajo condiciones óptimas de estos parámetros (pH, dosis del reactivo, concentración inicial de la materia orgánica) estos procesos pueden alcanzar una eficiencia del 90% al remover carbono orgánico disuelto (DOC).

Por lo anteriormente descrito, es importante estudiar este proceso para obtener las condiciones que permitan la mayor eficiencia en la remoción de compuestos difíciles de biodegradar antes de su implementación para el tratamiento de las fuentes de abastecimiento.





2. ANTECEDENTES

2.1 Fuentes de abastecimiento de agua potable

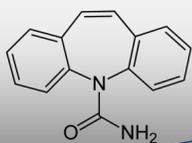
La mayor parte de nuestro planeta está cubierto por agua, pero menos del tres por ciento del agua del planeta existe como agua dulce y no toda es apta para el consumo humano. Casi todo el resto de los recursos de agua dulce en la Tierra se encuentra como agua subterránea. El agua subterránea suministra un reservorio esencial que se puede explotar para usos agrícolas, industriales, ambientales, y también como fuente de suministro de agua potable. Hoy día, el agua subterránea suministra aproximadamente del 25 al 40 por ciento de toda el agua potable de la Tierra. Algunos de los recursos de agua subterránea del planeta fueron creados en antiguas condiciones climatológicas y se les considera como recursos hídricos no renovables (Estadísticas del agua en México, 2007).

En México, el 63% del agua utilizada proviene de fuentes superficiales y el restante 37% proviene de acuíferos. El intenso crecimiento demográfico y la migración interna a regiones semiáridas y áridas resultan en una sobreexplotación de los recursos hídricos de México. Según la comisión Nacional de Agua (CONAGUA), la sobre extracción del agua subterránea representa casi el 40% del uso total de ésta (Estadísticas del agua en México 2007).

Actualmente, sólo el 30% de las aguas servidas reciben algún tipo de tratamiento. La CONAGUA estima que el 52% del total de los recursos hídricos superficiales está muy contaminado, mientras que el 39% está contaminado de forma moderada y sólo el 9% es de calidad aceptable (CONAGUA: Estadísticas del agua en México, 2007).

Es importante destacar que en México existe una clara dependencia de las fuentes de agua subterránea para asegurar el suministro de agua potable para la población y para las actividades productivas que tienen lugar en esas áreas. Esto incluye no solamente la planeación, construcción y operación de infraestructuras para la extracción, transporte y entrega del agua, sino también la negociación de transferencias entre cuencas, para abastecer a la población que no cuenta con un suministro adecuado así como a los sectores productivos urbanos en pleno desarrollo (Estadísticas del agua en México, 2007).





Para la Ciudad de México la principal fuente de abastecimiento de agua ha sido el acuífero del Valle de México, de donde proviene el 59% del agua suministrada. Esta fuente ha sido sobre-explotada por décadas, extrayendo el doble del agua de lo que es su recarga, con efectos negativos que se han acentuado en los últimos años y hacen insostenible mantener el ritmo de extracción (Plan de fortalecimiento al subsector agua y drenaje Cd. México, 2011).

- Se tienen hundimientos de hasta 40 cm por año, que se reflejan en grietas y daños a la infraestructura, principalmente de drenaje.
- La calidad del agua, sobre todo en la zona oriente, se ha modificado negativamente de manera preocupante.
- Potabilizadoras construidas hace unos años ya no operan adecuadamente por la modificación en la calidad del agua que reciben.

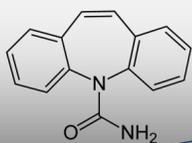
Se tiene previsto que por efectos del cambio climático se tenga una reducción en la disponibilidad anual promedio de un 10% de las fuentes de abastecimiento, así como ciclos de sequía que pueden ser prolongados. La ciudad debe estar preparada para ello (Plan de fortalecimiento al subsector agua y drenaje Cd. México, 2011). Por lo anterior, es una tarea esencial, el tratamiento y administración de las fuentes de abastecimiento de agua dulce, superficial y subterránea. Ya que, mediante la administración de las fuentes de abastecimiento y los sistemas de distribución de agua potable, se puede maximizar la cantidad de agua disponible en el país.

2.1.2 El tratamiento de agua residual con fines de recarga de acuíferos: ventajas y desventajas

Debido a la propiedad del agua de solvente universal se puede encontrar una gama de compuestos orgánicos que pueden estar presentes en muestras ambientales y específicamente en el agua de fuentes de abastecimiento (Becerril, 2009).

Wintgens *et al.* (2008), reportaron la importancia de la recarga de acuíferos con agua residual debido a las ventajas que presenta, entre las que destacan: tratamiento natural del agua, capacidad de almacenamiento a determinados buffers (dependiendo de la estación del año). Por lo anterior,





ellos indicaron que este tipo de aguas pueden suministrarse en cuerpos receptores de agua. Sin embargo, hacen referencia a que las aguas residuales están generalmente muy contaminadas por sustancias químicas; primordialmente fármacos, por lo cual la recarga de los acuíferos con este tipo de aguas no es segura requiriéndose de un tratamiento extensivo para la eliminación de este tipo de sustancias para que en un futuro pueda ser utilizada como una fuente de abastecimiento de agua potable.

Una de las opciones de tratamiento para las aguas residuales con fines de recarga de acuíferos es el tratamiento terciario con sistemas de membranas, que permite la remoción cuantitativa (mayor al 90%) de una amplia gama de contaminantes tanto orgánicos como inorgánicos. En estos casos si bien el efluente producto del tratamiento presenta una excelente calidad, se genera un residuo denominado rechazo, que es una disolución en la que se han concentrado los contaminantes antes presentes en el influente.

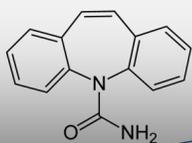
A fin de no generar un “residuo” cuya disposición sea un problema, sería ideal encontrar un método de tratamiento que permita destruir los contaminantes orgánicos tóxicos concentrados en el agua de rechazo del proceso.

En este trabajo se evaluó un proceso de oxidación avanzada (fotocatálisis heterogénea con TiO_2), como opción de tratamiento para la eliminación de compuestos emergentes empleando agua sintética como modelo de aguas de rechazo de procesos de tratamiento por membranas, nanofiltración u ósmosis inversa, para que un futuro esta tecnología (fotocatálisis heterogénea con TiO_2), pueda ser aplicada para eliminar contaminantes emergentes de aguas de rechazo durante el tratamiento de agua de fuentes de abastecimiento de agua subterránea.

2.1.2 Normatividad en México para la recarga de acuíferos

Las medidas legislativas que se han ido adoptando progresivamente para evitar la contaminación por compuestos químicos (orgánicos e inorgánicos) presentes en el agua y los riesgos que se derivan de ella han contribuido a disminuir parcialmente esta situación. Sin embargo, la creciente demanda del agua y el descubrimiento continuo de nuevos contaminantes potencialmente peligrosos dejan clara la necesidad de seguir investigando en todas aquellas áreas que puedan contribuir a proteger la salud humana y la del medio ambiente, conseguir un uso sostenible del agua





y atenuar los efectos de las sequías y el cambio climático (Barceló y López, 2005).

Ante la situación de sobreexplotación que presentan 104 de los 653 acuíferos del país, la Comisión Nacional del Agua (CONAGUA), en su carácter de órgano regulador a nivel nacional, ha publicado dos Normas Oficiales Mexicanas (NOM) que establecen directrices obligatorias desde el punto de vista técnico para la recarga de acuíferos mediante infiltración de agua residual tratada y pluvial.

- **NOM-014-CONAGUA-2003, Requisitos para la recarga artificial de acuíferos con agua residual tratada**

Esta Norma Oficial Mexicana regula el uso de las aguas residuales en la recarga artificial de acuíferos, y considera al suelo y subsuelo como una planta de tratamiento natural que puede ser aprovechada con una combinación adecuada de pretratamiento-tratamiento y postratamiento natural compatible, con el método de recarga y con el uso que se le pretenda dar al agua recuperada.

Así, esta Norma Oficial Mexicana tiene relación con las Normas Oficiales Mexicanas siguientes:

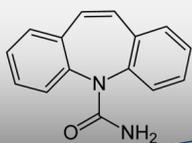
NOM-127-SSA1-1994 Salud Ambiental. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización.

NOM-003-CONAGUA-1996 Requisitos durante la construcción de pozos de extracción de agua para prevenir la contaminación de acuíferos.

NOM-004-CONAGUA-1996 Requisitos para la protección de acuíferos durante el mantenimiento y rehabilitación de pozos de extracción de agua y para el cierre de pozos en general.

En la **Tabla 1**, **Tabla 2** y **Tabla 3** se indican los parámetros básicos y su límite máximo permisible que deben cumplir para el tratamiento del agua residual tratada para su posterior recarga en un acuífero. Estas listas contienen, como puede verse, una variedad de compuestos orgánicos, inorgánicos y metales, considerados como peligrosos para la salud humana y/o el medio ambiente. Algunos de ellos, a raíz de las intensas investigaciones llevadas a cabo en los últimos años, han sido incluidos en la





lista de sustancias prioritarias en el agua. Este es el caso de los retardantes de llama difenil éteres polibromados, los detergentes de tipo alquifenol etoxilado y sus derivados y las parafinas cloradas. Otros compuestos, como los pesticidas, ya estaban sujetos a legislación en el agua, pero el descubrimiento de productos de degradación tóxicos, ha renovado el interés en los mismos. Por último, en otros casos, como en el de los detergentes perfluorados, o los fármacos, la toma de conciencia del riesgo que ocasiona su presencia en el medio ambiente es relativamente reciente, y no se tienen aún datos suficientes para una valoración apropiada de su impacto. Además, muchos de ellos, como por ejemplo los retardantes de llama bromados, los detergentes de tipo alquifenol etoxilado y algunos fármacos, son disruptores endocrinos, lo que implica que una exposición a los mismos puede dar lugar a alteraciones en el crecimiento, desarrollo, reproducción y comportamiento de los organismos vivos, de las que una de las más alarmantes y mejor documentadas es la feminización de organismos acuáticos superiores (Barceló y López, 2005).

Tabla 1. Calidad del agua residual tratada para recarga artificial de acuíferos.

Tipo de Contaminante	Tipos de Sistemas de Recarga	
	Superficial/Subsuperficial	Directo
Microorganismos patógenos	Remoción o inactivación de microorganismos entero patógenos	Remoción o inactivación total de microorganismos entero patógenos
Contaminantes regulados por norma	Límites permisibles NOM-127-SSA1-1994	Límites permisibles NOM-127-SSA1-1994
Contaminantes no regulados por norma	DBO5 ≤ 30 mg/l, COT = 16 mg/l	COT ≤ 1 mg/l



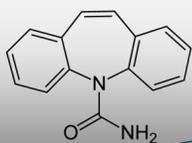


Tabla 2. Límites máximos permisibles de contaminantes químicos para recarga artificial de acuíferos con agua residual tratada.

Contaminante	Máximo nivel (mg/l)
Químicos inorgánicos	
Antimonio	0.006
Asbesto (fibra >10 µm)	7 millones de fibras por litro
Berilio	0.004
Boro	0.3
Hierro	0.3
Plata	0.1
Selenio	0.05
Químicos orgánicos	
Acrilamida	0.0005
Alacloro	0.02
Aldicarb	0.01
Atrazina	0.002
Benzo(a)pireno (PAHs)	0.0002
Bifenilos policlorados (PCBs)	0.0005
Carbofurano	0.005
Clorobenceno	0.1
Cloruro de vinil	0.002
Dalapon	0.2
Dibromoetileno	0.00005
1,2-Dibromo-3-cloropropano (DBCP)	0.001
o-Diclorobenceno	0.6
p-Diclorobenceno	0.075
1,2-Dicloroetano	0.005
1,1-Dicloroetileno	0.007
cis-1,2-Dicloroetileno	0.07



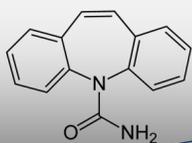
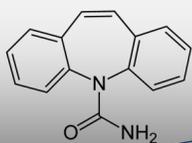


Tabla 3. Límites máximos permisibles de contaminantes químicos orgánicos para recarga artificial de acuíferos con agua residual tratada.

Contaminante	Máximo nivel (mg/l)
Químicos orgánicos	
Endothall	0.1
Endrin	0.002
Epiclorohidrina	0.002
Epóxido de heptacloro	0.0002
Estireno	0.02
Fenoles o compuestos fenólicos	0.3
Glifosato	0.7
Heptacloro y epóxido de heptacloro	0.001
Hexaclorobenceno	0.001
Hexaclorociclopentadieno	0.05
Metil-terbutil-éter	0.03
Metoxicloro	0.02
Oxamil (Vidato)	0.2
Pentaclorofenol	0.001
Picloram	0.5
Simazina	0.004
Tetracloroetileno	0.005
Tetracloruro de carbono	0.005
Toxafeno	0.003
2,4,5-TP (Silvex)	0.05
1,2,4-Triclorobenceno	0.07
1,1,1-Tricloroetano	0.2
1,1,2-Tricloroetano	0.005
Tricloroetileno	0.005
Radiactivos	
Radio 226 and Radio 228 (combinados)	5 pCi/L
Uranio	30 µg/L

En las **tablas 1, 2 y 3** se notan la ausencia de fármacos que no han sido incluidos para ser regulados. Como resultado de las investigaciones llevadas a cabo hasta ahora, algunos fármacos están siendo considerados por la EPA





como posibles candidatos a ser incluidos en la lista de contaminantes orgánicos prioritarios en agua potable, como es el caso del diclofenaco (antirreumático), la carbamazepina (antiepiléptico), y el cloranfenicol (antibiótico). En la EPA, por el momento, no se han fijado límites máximos en el agua potable, sin embargo, lo más probable es que en un futuro próximo sean regulados (Barceló y López, 2005).

- **NOM-015-CONAGUA-2007, Infiltración artificial de agua a los acuíferos.**

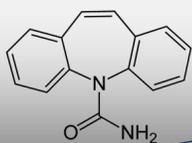
La presente norma indica la calidad de agua tratada para su posterior disposición de aguas al subsuelo mediante pozos de infiltración, deben contar con un sistema de tratamiento que garantice que el agua en el punto de infiltración tendrá los límites establecidos en la **Tabla 4**.

Tabla 4 Límites máximos permisibles de contaminantes para las aguas tratadas que se reúsen para infiltración a un acuífero.

Contaminante	Unidad de medida	Límite	Método de prueba	Método de muestreo
Grasas y Aceites	mg/L	15	NMX-AA-005-SCFI-2000	NMX-AA-003-1980
Materia Flotante	Unidad	0	NMX-AA-006-SCFI-2000	
Sólidos Sedimentables	mg/L	2	NMX-AA-004-SCFI-2000	
Sólidos Suspendidos Totales	mg/L	150	NMX-AA-034-SCFI-2001	
Nitrógeno Total	mg/L	40	NMX-AA-026-SCFI-2001	
Fósforo Total	mg/L	20	NMX-AA-029-SCFI-2001	
Coliformes Fecales	NMP/100 ml	No detectable	NMX-AA-042-1987	

La presencia de contaminantes emergentes o recientemente identificados en nuestros recursos hídricos es motivo de preocupación para la salud y seguridad en el ambiente. Las plantas convencionales de tratamiento de aguas residuales o para uso potable no están diseñadas para eliminar estos tipos de contaminantes. En las **Tablas 1 y 2** se muestra que existen diversos compuestos farmacológicamente activos que se encuentran





regulados. Sin embargo, existen fármacos como es el caso de la carbamazepina y otros contaminantes emergentes que no están regulados, y por tanto la importancia de su estudio ya que generalmente se encuentran en diferentes tipos de agua debido a su persistencia en el ambiente. Por lo anterior, es necesario estudiar y/o desarrollar alternativas para degradar estos compuestos químicos a sustancias más simples de biodegradar ya que se ha documentado que a bajas concentraciones estos compuestos emergentes tienen efectos tóxicos en la vida acuática y también en el ser humano.

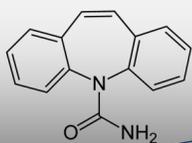
2.1.3 Presencia de contaminantes emergentes en aguas subterráneas y su importancia

Los logros científicos y tecnológicos han propiciado el surgimiento de un universo de compuestos químicos potencialmente tóxicos que repercuten negativamente en las diversas esferas ambientales (agua, aire y suelo) a los cuales, se les ha denominado agentes contaminantes “emergentes”. Las características químicas de este tipo de contaminantes emergentes incluyen grupo funcional y estructura química; productos químicos con nuevas estructuras, tipos de uso (nuevos usos en los sectores industriales o de consumo), tipo de efectos (redescubrimientos de efectos o interacciones totalmente nuevas), mecanismos de acción, fuente u origen (nuevos tipos de fuentes o de orígenes previamente desconocidos para los productos químicos existentes), y la ruta de exposición (vías que no habían sido consideradas) (Becerril, 2009).

Dentro del grupo de contaminantes emergentes, los fármacos son los que más se han dispersado en el ambiente y están presentes en las aguas superficiales y subterráneas, esto como consecuencia de las actividades denominadas de consumo, las cuales incluyen: la excreción (orina, heces) y la disposición natural de un amplio espectro de productos químicos. Este tipo de vías de contaminación han sido reconocidas recientemente como una fuente potencialmente importante de contaminación dispersa no controlada (Becerril, 2009).

La proliferación continúa de fármacos y productos de uso personal desencadena retos substanciales, y tal vez insuperables, para su regulación y control, desde la perspectiva de su evolución y del diseño de sistemas viables para su aplicación. Por otra parte, la investigación y desarrollo de nuevos compuestos bioactivos evoluciona rápidamente, y en algunos de los casos los mecanismos de acción son nuevos para los sistemas biológicos por





lo que las consecuencias al ambiente son indefinidas. Por tanto, la información disponible sobre los impactos ambientales de muchos fármacos es limitada, aunque hay evidencias de que estos compuestos causan efectos adversos en la salud humana. Cabe destacar que la exposición prolongada a los antibióticos puede contribuir a la generación de resistencia por algunas especies de bacterias (Wintgens *et al*, 2008).

Herber *et al.* (2002) realizaron estudios de monitoreo de fármacos en los años 1996 y 1999 en agua subterránea, en donde identificaron: diclofenaco, ácido clofíbrico, ibuprofeno, propipezona, primidona y carbamazepina a bajas concentraciones, y en el caso de algunos compuestos determinaron concentraciones de hasta 7.3 µg/L.

A continuación se muestra la **Tabla 5** donde se indican las concentraciones obtenidas para diversos fármacos monitoreados en una muestra de agua subterránea (Herber *et al*, 2002).

Tabla 5. Concentración (ng/L) de fármacos en agua subterránea.

Compuesto	Concentración en ng/L
Carbamazepina	25- 1075
Ácido clofíbrico	n.d. – 450
Diclofenaco	n.d. - 1030
Gemfibrozil	n-d. – 35
Ibuprofeno	n.d. – 55
Ketoprofeno	n.d. – 65
Naproxeno	n.d. – 20

n.d.= no detectado

Los compuestos emergentes aun cuando se encuentran a tan bajas concentraciones presentan efectos significativos alterando al sistema endocrino y bloqueando o perturbando las funciones hormonales, afectan a la salud de los seres humanos y de especies animales. A continuación en la **Tabla 6** se puede observar los efectos que pueden causar algunos de estos compuestos químicos.



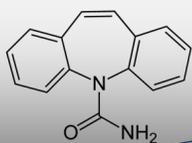
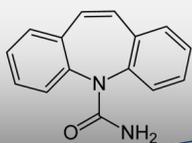


Tabla 6 Efectos de los contaminantes emergentes en la salud de los seres humanos y de especies animales.

Compuesto	Efecto	Causa	Receptor	Autor
BISFENOL A	Estrogénico	NR	Ratas	Dodds <i>et al</i> , 1993
BISFENOL A	Hormonal	Riesgo de cáncer de mama	humanos	Krishnan <i>et al</i> , 1993
BISFENOL A	Feminizador	Actúa como antiandrógeno	Hombres	Sohoni <i>et al</i> , 1998
PESTICIDA PENCONAZOL	Tiroides, próstata y tamaño de testículos	NR	Humanos	McKinney <i>et al</i> , 1994
PESTICIDA DDT	Adelgazamiento en la cáscara de huevo	Daños en la función reproductiva de hombres y cambios de comportamiento en humanos	Diferentes especies	Colborn <i>et al</i> , 1995
PENICILINA, SULFONAMIDAS Y TETRACICLINAS	Resistencia Patógenos bacterianos	NR	Humanos	Witte <i>et al</i> , 1998
COMPUESTOS ORGANOCLORADOS Y BIFENILOS POLICLORADOS	Reproducción y función inmune	NR	Focas	Damstra <i>et al</i> , 2002
FTALATOS O ÉSTERES DE FTALATO	NR	Complicaciones en embarazo	Mujeres	IEH 2005
DICLOFENACO	Afecta los tejidos de las branquias y de riñones	NR	Peces de agua dulce	Hoeger <i>et al</i> , 2005

NR: No reportado





Aunque estos contaminantes los encontramos en muy bajas concentraciones sus efectos son significativos, por lo que es necesario implementar adecuados diseños de tratamientos de agua para su eficiente remoción.

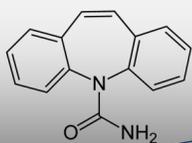
2.2. Estudio de contaminantes emergentes

Hoy en día los contaminantes emergentes siguen siendo poco monitoreados o bien ignorados. Sus efectos adversos en la vida acuática y humana han sido reportados en diversas investigaciones, es por eso que el impacto sobre la salud y medio ambiente ha promovido el estudio de estos contaminantes y sus posibles opciones de remoción con nuevos sistemas de tratamiento de aguas residuales. Cabe mencionar, que las plantas de tratamiento de aguas residuales han sido diseñadas para la eliminación de la materia orgánica y ciertos tipos de contaminantes, especialmente los que se especifican en las normas oficiales mexicanas como DBO₅, grasas y aceites, SST (sólidos suspendidos totales), SSV (sólidos suspendidos volátiles) entre otros. Sin embargo, el estudio de nuevos contaminantes como los emergentes, los cuales poseen una diversidad de propiedades químicas, requieren de nuevos tratamientos o una secuenciación de tratamientos avanzados para una segura incorporación del agua al medio ambiente (Petrovic *et al*, 2003).

Diversos tratamientos han sido aplicados para la eliminación de estos contaminantes; como adsorción por carbón activado, procesos de oxidación avanzada (ozono y peróxido de hidrógeno), coagulación/flotación, procesos biológicos como lodos activados y filtración por membranas. Los procesos por medio de carbón activado y membranales han demostrado ser los más eficientes para la remoción de contaminantes emergentes. Así también son varias las investigaciones que demuestran el gran potencial de los sistemas avanzados para la remoción de contaminantes emergentes, los cuales son principalmente utilizados como un pre y/o post tratamiento para obtener un agua con mayor biodegradabilidad. Desafortunadamente la mayoría de las plantas tratadoras de aguas no cuentan con estos tipos de sistemas por lo que estos contaminantes emergentes están siendo arrojados al ambiente, es por eso la importancia de implementar diversas tecnologías para lograr un buen tratamiento de estos compuestos y una mejora al medio ambiente (Petrovic *et al*, 2003).

A continuación se resumen las capacidades y limitaciones de los principales sistemas de tratamiento de aguas residuales.





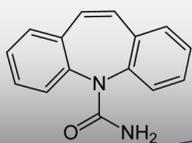
- **Procesos biológicos**

Tratamientos convencionales como sistemas de lodos activados o filtros biológicos percoladores pueden rápidamente convertir diversos compuestos orgánicos en CO_2 y H_2O y una parte es incorporada inevitablemente a la biomasa que posteriormente por medio de clarificadores pueden ser separados. Sin embargo no sucede lo mismo con moléculas como los emergentes. En un agua residual de una planta tratadora en Suiza se encontraron compuestos como diclofenaco, naproxeno y carbamazepina, con una eficiencia de remoción de un 69, 45 y 7% respectivamente (Tixier *et al*, 2003). Ellos, también realizaron la degradación de pesticidas (isoproturon, terbutilazina, mecoprop y metamitrona) a nivel laboratorio, donde se alcanzó casi el 100% de remoción, pero con un largo tiempo de adaptación de los lodos activados. En una planta de tratamiento de aguas residuales convencional esto representa una desventaja ya que la utilización de plaguicidas es realizada durante un corto periodo y cuando el lodo activado recibe una carga de estos contaminantes no se encuentra aclimatado para una remoción satisfactoria (Nitscheke *et al*, 1999). Un largo período de aclimatación (alrededor de 4 meses) observaron a nivel laboratorio en reactores batch para la eliminación del plaguicida 2,4-D, donde obtuvieron prácticamente una completa eliminación (>99%) (Mangat *et al*, 1999). En otro estudio se estimó que cerca del 60-65% de compuestos nonilfenolicos, que contenía un efluente de una planta tratadora de agua, no sufrieron transformación y fueron descargados al ambiente, donde 19% representaban derivados caboxilados, 11% de nonilfenol etoxilado lipofílico (NP1EO) y nonilfenol dietoxilado (NP2EO), 25% de nonilfenol (NP) y 8% como nonilfenol etoxilado (NPEO) (Ahel *et al*, 1994).

- **Procesos avanzados**

Los tratamientos biológicos se han catalogado como la tecnología más viable en el tratamiento de aguas residuales, sin embargo, sólo generan una remoción parcial de contaminantes emergentes los cuales en la mayoría son descargados en los efluentes de las plantas tratadoras. Es por esta razón que en la actualidad se busca tecnología más eficiente no sólo para el tratamiento de aguas residuales, sino también para agua de consumo. En los últimos años se han estudiado sistemas membranales ya sea biológicos (MBR) o no biológicos (ósmosis inversa, ultrafiltración y nanofiltración) y procesos de oxidación avanzada (POA). Estos sistemas son considerados como los más apropiados para remover concentraciones traza de contaminantes emergentes.





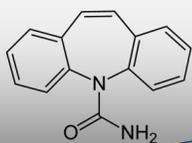
Los reactores biológicos de membrana (MBR) son considerados como una mejora al tratamiento biológico de aguas residuales, sin embargo debido a cuestiones económicas es limitada su aplicación en plantas tratadoras de aguas industriales o municipales. Estos sistemas presentan considerables ventajas sobre los tratamientos biológicos convencionales debido a que se operan con una baja carga orgánica en términos de DBO, lo que hace que las bacterias se vean obligadas a mineralizar los compuestos orgánicos de poca biodegradabilidad, además el largo tiempo de retención de los sólidos da a las bacterias tiempo suficiente para adaptarse al tratamiento de sustancias resistentes a la biodegradación (Cote *et al*, 1997). En un estudio se logró remover más del 90% de nonifenol y bisfenol utilizando tres unidades de MBR y una unidad externa de ultrafiltración seguida de una absorción por medio de carbón activado granular (CAG), este sistema fue implementado para un agua residual proveniente de una planta de lixiviados de residuos vegetales (Wintgens *et al*, 2002). En este mismo trabajo también se sugirió como alternativa, un módulo de membrana de nanofiltración seguido del tratamiento mediante MBR donde se logró la retención del 70% de estos compuestos emergentes.

Por otro lado se han utilizado procesos de oxidación avanzados (POA) como ozono con peróxido de hidrógeno (O_3/H_2O_2) para tratar ibuprofeno y diclofenaco, aquí se logró la eliminación del 90% de estos compuestos (Zwiener *et al*, 2000). También carbamazepina fue eliminada por completo por un sistema solar combinado de fotocatalisis con TiO_2/H_2O_2 y O_3 (Andreozzi *et al*, 2002). De igual manera se ha utilizado O_3 con UV para tratar fragancias, metabolitos reguladores líquidos, bloqueadores y estrógenos (Ternes *et al*, 2003). Usando un reactor a nivel laboratorio se evaluó la eficiencia de un tratamiento con ozono en la degradación de metabolitos donde el ácido nonilfenol acético (NPE1C) fue completamente mineralizado (Ike *et al*, 2003).

- **Tratamientos combinados**

Los procesos avanzados se postulan como buena opción para el tratamiento de contaminantes emergentes, pero la desventaja se presenta en cuanto a un alto costo comparado con los procesos biológicos. El uso de un proceso avanzado utilizándolo como pre-tratamiento puede mejorar la biodegradabilidad de aguas residuales o lograr una casi completa remoción respectivamente. Se han reportado diversas investigaciones que contemplan la combinación de procesos de oxidación con biológicos, resaltando su gran potencial ante el problema del tratamiento de aguas con contaminantes



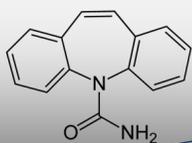


difíciles o imposibles de remover por procesos convencionales fisicoquímicos/biológicos y con el prometedor objetivo de reutilizar esa agua y contribuir con el cuidado medioambiental (Gogate y Pandit, 2004; Mantzavinos y Psillakis, 2004).

Como ejemplo se tienen los siguientes tratamientos:

El tratamiento de penicilina se ha implementado con ozonación y peróxido de hidrógeno ($O_3+H_2O_2$) a diferentes concentraciones antes de someter un efluente a un tratamiento biológico de lodos activados, el resultado de esta investigación ha sido la remoción del 83% de DQO no biodegradable (Arslan *et al*, 2004). De igual manera se realizó un tratamiento satisfactorio de sustancias estrógenas en un proceso combinado de ozonación y reactor de lecho móvil después de haberse sometido a un tratamiento convencional de lodos activados (Gunnarsson *et al*, 2009). Para el tratamiento de un común precursor farmacéutico como es el metilfenilglicina se ha utilizado un proceso de Foto-Fenton adicionado con H_2O_2 como pretratamiento a un reactor de biomasa inmovilizada (IBR) lográndose eliminar hasta el 95% del COT del cual el 33% corresponde al sistema de oxidación avanzada y el 62% al tratamiento biológico. En este mismo sistema combinado también se estudió la remoción de ácido nalidíxico (perteneciente al grupo de las Quinolonas) lográndolo remover totalmente en 190 minutos (Sirtori *et al*, 2009). La degradación de 4-clorofenol a una concentración inicial de 400 mg/l se realizó en un sistema de fotocatalisis heterogénea utilizando TiO_2 en suspensión como pretratamiento a un sistema biológico anaerobio de lodos activados realizado en matraces Erlenmeyer de 250 ml. Al final del tratamiento combinado Goel *et al*. (2010) lograron una completa mineralización del contaminante. Una mezcla de cinco pesticidas: metomil, dimetoato, oxamil, cimoxalin y pirimetanil fue mineralizada en un sistema combinado de oxidación avanzada y biológico. Se utilizó un sistema solar de oxidación por fotocatalisis con TiO_2 y Foto-Fenton en reactores parabólicos compuestos para alcanzar la biodegradabilidad de un agua residual en un reactor de biomasa inmovilizada (IBR), aquí lograron una mineralización de más del 90% de cada pesticida y una completa nitrificación (Oller *et al*, 2007). Recientemente se ha integrado a nivel laboratorio un MBR y un fotoreactor con TiO_2 para degradar carbamazepina (CBZ) en donde la mayor parte de la demanda química de oxígeno (DQO) fue eliminada por el MBR y la oxidación fotocatalítica fue capaz de degradar por completo a la CBZ (Laera *et al*, 2011).





2.2.1 Características del compuesto carbamazepina

Dada la complejidad de estudiar los compuestos emergentes, por sus bajas concentraciones y específicos métodos analíticos para su determinación, y considerando que no es posible estudiarlos todos, resulta conveniente seleccionar una molécula modelo para comprender el comportamiento de estos contaminantes.

La carbamazepina es un fármaco en cuya estructura se observa un grupo carbonilo, el cual es esencial para su efecto antiepiléptico (**Figura 1**). Es un polvo blanco amarillento cristalino con un punto de fusión entre 189-193 °C. Es prácticamente insoluble en agua (17.7 mg/L) y éter, soluble 1 en 10 de alcohol y 1 en 10 de cloroformo, soluble en acetona. Su fórmula molecular es C₁₅H₁₂N₂O. Posee un peso molecular igual a 236,27 g/mol. En la **Tabla 7** se muestra las características químicas de este fármaco (Jiménez *et al*, 2007).

Un compuesto modelo debe tener las siguientes características:

Tabla 7. Características físico-químicas de la carbamazepina.

Identificación UV	Longitud de onda entre 290-450 nm
pKa (constante de disociación)	13.9
Kow (coeficiente de partición)	2.7
Solubilidad	Poco soluble en agua (17.7 mg/L), soluble en acetona.
Punto de fusión	189 - 193°C
Vida media en agua	100 días



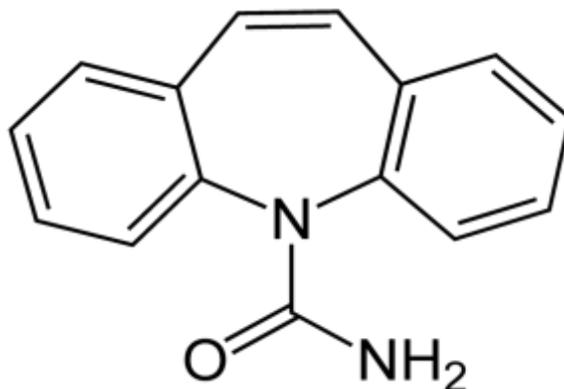
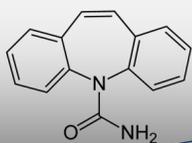


Figura 1 Estructura química de la carbamazepina.

2.2.2 Rutas metabólicas del compuesto carbamazepina en la degradación de fármacos.

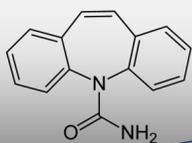
La carbamazepina se metaboliza en el [hígado](#), generando el metabolito carbamazepina-10,11-epóxido, el cual posee una actividad anticonvulsionante, antidepressiva y antineurálgica. Su eliminación se realiza por vía renal (72%).

Es importante resaltar las 3 principales rutas metabólicas del antiepiléptico carbamazepina (Leclercq *et al*, 2008).

La principal vía es la transformación de carbamazepina en carbamazepina 10-11 epóxido, el cual; es un compuesto farmacológicamente activo con propiedades anticonvulsionantes (Cbz- Ep). Posteriormente, este producto (carbamazepina 10-11 epóxido) es metabolizado en 10,11-dihidro-10-11, trans dihidrocarbamazepina (DiOH-Cbz). Finalmente este subproducto conduce a la formación de 9-hidroximetil-10-carbamoilacridina (9ac) (Leclercq *et al*, 2008).

Una segunda ruta metabólica es la producción de compuestos hidrolizados tales como 2-hidroxicarbamazepina (2-OH Cbz) y 3-hidroxicarbamazepina. En la **Figura 2** se observa la estructura correspondiente a (2-OH Cbz) en el inciso **d** (Leclercq *et al*, 2008).

Por último, la más corta ruta metabólica es la formación hacia el iminoistilbeno (IM). Así también son metabolizados durante esta vía productos oxidativos incluyendo los compuestos acridina (AI) y acridone



(AO). Observar la **Figura 2** donde se muestran las estructuras de estos compuestos en los incisos **e, i y j** respectivamente (Leclercq *et al*, 2008).

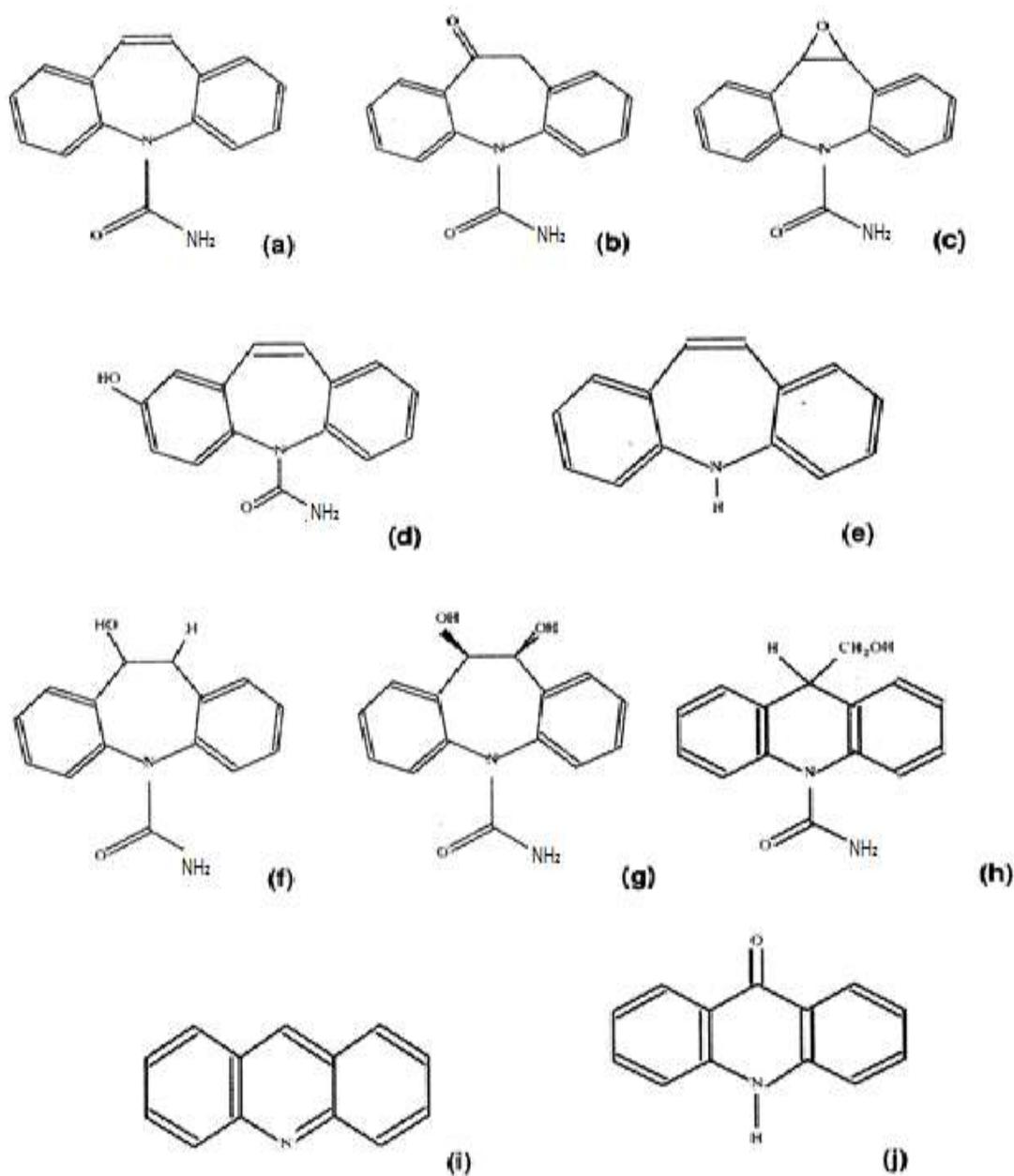
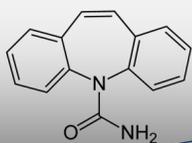


Figura 2 Estructuras químicas de los compuestos derivados de la carbamazepina **a)** carbamazepina (Cbz), **b)** Oxycarbamazepina (OxCz), **c)** carbamazepina 10-11 epóxido (Cbz-Ep), **d)** 2-hidroxicarbamazepina (2-OH-Cbz), **e)** Iminostilbeno (IM), **f)** 10-hidroxi-10,11-dihidrocarbamazepina (10-OH-CbZ), **g)** 10,11-dihidro-trans-10,11-dihidroxi-carbamazepina (DiOH-Cbz), **h)** 9-hidroxi-10-carbomoilacridan (9ac), **i)** acridina (AC), y **j)** Acridone (AO) (Leclercq *et al* 2008).



La carbamazepina es un fármaco psiquiátrico ampliamente detectado en diferentes tipos de aguas (residuales, subterráneas y superficiales) esto debido a su persistencia en el ambiente, por lo cual se considera como un indicador de contaminación (Calisto *et al.*, 2010). Y, por su difícil remoción en diferentes procesos convencionales es que se decidió emplearlo como modelo de estudio en el presente trabajo, para evaluar su degradación mediante fotocatalisis heterogénea con TiO₂.

2.2.3 Antecedentes sobre la degradación de carbamazepina

Leclercq *et al.* (2008) demostraron que entre los fármacos más habitualmente hallados en ambientes acuáticos esta la carbamazepina. Asimismo, estos investigadores mencionaron que este compuesto activo se encuentra disperso generalmente en aguas residuales y superficiales y que es difícil su remoción mediante métodos convencionales para el tratamiento de aguas. Sin embargo, también confirmaron que el tratamiento de aguas residuales en la planta de tratamiento de aguas residuales (PTAR) con un tiempo de retención hidráulico de 78 días pudo disminuir significativamente la concentración de carbamazepina hasta en un 73%.

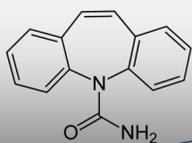
Herber *et al.* (2002) mencionaron que la remoción de la carbamazepina en efluentes de una PTAR fue relativamente baja (8%) (**Ver Tabla 8**).

Tabla 8. Concentración de 3 fármacos a las 24 horas en influentes y efluentes de una planta de tratamiento de aguas residuales y % de remoción (Herber *et al.*, 2002).

Analito	Concentración promedio en el Influyente (µg/L)	Concentración promedio en el efluente (µg/L)	% de remoción
Carbamazepina	1.78	1.63	8
Ácido Clofíbrico	0.46	0.48	No detectado
Diclofenaco	3.02	2.51	17

Por otra parte, Kosjet *et al.* (2006) reportaron que la carbamazepina tiene una gran resistencia a su degradación y determinaron su presencia en efluentes tratados de aguas residuales municipales, así como en aguas superficiales. Estos autores indicaron que, en contraste con el tratamiento clásico de aguas residuales municipales donde persiste este fármaco, la carbamazepina puede removerse en un alto porcentaje mediante los procesos de oxidación química avanzada (AOP), tales como ozonación, inducción fotocatalítica y degradación fotocatalítica con TiO₂. La





fotodegradación puede contribuir a la remoción de carbamazepina y otras moléculas, lo cual conduce a la degradación de compuestos más biodegradables. Leclercq *et al.* (2009) mostraron que la fotólisis directa conduce a la formación de acridina y acridone.

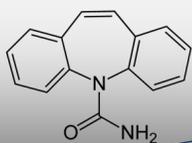
Por otro lado Fenz *et al.* (2005) reportó que el antiepiléptico carbamazepina se encontró en el efluente de una planta de tratamiento de aguas residuales en concentraciones superiores a 3.8 µg/L. Las plantas que usan el sistema de lodos activados, remueven muy poca cantidad del fármaco carbamazepina, pero existen estudios donde indican un incremento en la concentración de este compuesto durante el tratamiento del agua debido a los conjugados metabólicos que se forman durante estos procesos. Por tal razón al descargar el agua residual a los ríos o a un cuerpo receptor hay residuos de este antiepiléptico.

Loeffler *et al.* (2005) estudiaron la adsorción de carbamazepina en el tratamiento de lodos activados evaluando el comportamiento de adsorción del fármaco en sistemas agua/ sedimento. Los autores mostraron que el antiepiléptico CBZ tiene una moderada afinidad por la sedimentación, argumentando que se debe a su liofobicidad. Pero de forma global concluyeron que la adsorción de CBZ en el sistema de lodos activados fue mínima.

Stamatelatou *et al.* (2003); McDowell *et al.* (2005); Hua *et al.* (2006) Carballa *et al.* (2007) y Kotcharaksa (2008) evaluaron diferentes procesos para la remoción del antiepiléptico carbamazepina dentro de los que incluyen: procesos biológicos, químicos, fotodegradación y adsorción, los que a continuación son descritos.

El proceso biológico desarrollado por Stamatelatou *et al.* (2003) consistió en utilizar un reactor tipo SBR (sequencing batch reactor) operado con un tiempo de residencia hidráulico de 10 días para la degradación del antiepiléptico (CBZ). Los autores concluyeron que el fármaco no fue degradado en el reactor (SBR). Por tal razón, estos investigadores decidieron efectuar dos estudios uno a nivel laboratorio y otro a gran escala en un sistema de lodos activados para disminuir la concentración de CBZ. Sin embargo, encontraron que el experimento llevado a cabo a nivel laboratorio tuvo una insignificante remoción de este producto (CBZ). Mientras que en el sistema de lodos activados efectuado a gran escala demostraron pequeñas reducciones de concentración de menos de 30% del compuesto CBZ.





En otro reporte, Carballa *et al.* (2007) procesaron muestras de agua que contenían carbamazepina. Sus experimentos fueron realizados a nivel piloto y en campo usando digestión anaerobia. Encontrando muy poca disminución en la concentración de CBZ. Sólo un procedimiento biológico donde emplearon biorreactores con membranas suplementados con carbón activado reflejó biodegradación de carbamazepina de alrededor de 30 a 40% (Carballa *et al.*, 2007).

Por otra parte, los procesos químicos que usaron Ternes *et al.* (2002) para el tratamiento de aguas con residuos de carbamazepina fueron los métodos: oxidación avanzada con ozono y fotocatálisis. Y, determinaron que la oxidación avanzada con ozono a 0.5 mg/L de dosis de este reactivo, removió eficientemente el 90% de CBZ que se encontraba en el agua. Complementando lo anterior, las investigaciones de Mcdowell *et al.* (2005) y Hua *et al.* (2006) hacen referencia a que el ozono reacciona con el doble enlace del grupo carbonilo formando subproductos que consisten principalmente en grupos quinol. Productos que tienen mayor degradabilidad en comparación del derivado del que proceden (carbamazepina).

Otros estudios realizados por Prairie *et al.* (1993); Hoffmann *et al.* (1995); Bahnemann, (1999) y Malato *et al.* (2002), mencionan que el proceso de oxidación avanzada empleando fotocatálisis en combinación con el catalizador TiO_2 , fue eficaz para aplicarse al tratamiento de aguas contaminadas con compuestos emergentes, primordialmente CBZ. Ellos, destacan que este proceso utiliza la radiación UV ya que los sistemas de desinfección con UV son comunes en el tratamiento de agua residual y agua potable. Estos investigadores también indicaron que la radiación UV por sí sola en la degradación de CBZ no fue eficiente, y resaltaron que la luz UV en conjunto con el catalizador TiO_2 incrementó substancialmente la eficiencia de remoción de carbamazepina obteniendo hasta un 99% de remoción del compuesto.

En la **Tabla 9** se muestra los diferentes subproductos reportados de la oxidación de carbamazepina con diferentes procesos de oxidación avanzada.



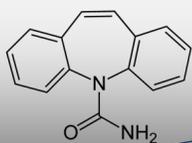
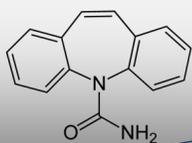


Tabla 9. Subproductos reportados de la oxidación de carbamazepina.

Compuesto	Subproducto	Tecnología	Autor
Carbamazepina	Acridina	H ₂ O ₂ /UV	Vogna 2003
Carbamazepina	1(2-benzaldehído)-4-hidro(1H-3H)quinazolina-2-1 (BQM), 1-(2-benzaldehído)-(1H,3H)-quinazolina-2,4-dion (BQD) y 1-(2-ácido benzoico)-(1H,3H)quinazolina-2,4-dion (BaQD)	Ozonación	McDowell <i>et al</i> , 2005
Carbamazepina	Acridina	Fotólisis (UV)	Chiron <i>et al</i> , 2006
Carbamazepina	Acridina	Ozonación	Doll y Frimmel 2006
Carbamazepina	Acridina, 10-hidroxicarbamazepina, acridone (III), hidroxiacridina, 9-carbazaldehído	Fotólisis (UV)	Petrovic 2007.
Carbamazepina	Oxicarbamazepina , carbamazepina 10-11 epóxido (CBZ-Ep), 2-Hidroxicarbamazepina (2-OH-CBZ), iminostilbeno , 10-hidroxi-10,11-dihidrocabamazepina (10-OH-CBZ), 10,11-dihidro-trans-10,11dihroxi-carbamazepina (DiOH-CBZ), 9-hidroximetil-10-carbomolacridan (9ac), acridina y acridone	TiO ₂ /UV	Leclercq <i>et al</i> , 2008
Carbamazepina	Acridina, 10,11-dihidro-10,11-trans-dihidroxicarbamazepina	Fotólisis (UV)	Chiron <i>et al</i> , 2012.





2.2.4 Procesos de remoción de contaminantes emergentes de agua subterránea

Una de las principales fuentes de contaminantes emergentes son las aguas residuales que no reciben ningún tratamiento y los efluentes de plantas tratadoras de aguas, las cuales no están diseñadas para tratar este tipo de sustancias, por lo que una alta proporción de estos compuestos y sus metabolitos no sufren ningún cambio y entran con una gran toxicidad al medio acuático, como acuíferos y sistemas marinos entre otros (Dougherty *et al.*, 2010). Aunque estos contaminantes los encontramos en muy bajas concentraciones sus efectos son significativos, por lo que es necesario implementar adecuados diseños de tratamientos de aguas para su eficiente remoción.

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

2.2.4.1 Procesos de membranas

Los procesos de separación ósmosis inversa, nanofiltración, ultrafiltración y microfiltración utilizan membranas semipermeables que permiten el paso de agua y separan ciertos contaminantes. De acuerdo al tamaño de elementos a separar, como se indica en la **Figura 3** existen distintos tipos de membranas tales como las de microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración y ósmosis inversa. También, se encuentran distintos tipos de membranas de acuerdo al material (poliamida, polisulfonas, etc.) o configuración física de las mismas (tubulares, fibra hueca, espiraladas). Por lo tanto, los contaminantes y las sales que separan serán función de la membrana utilizada y del modo de operación del sistema (D'Ambrosio, 2005). En la **Tabla 10** se muestran los tipos de membranas y el modo de operación.



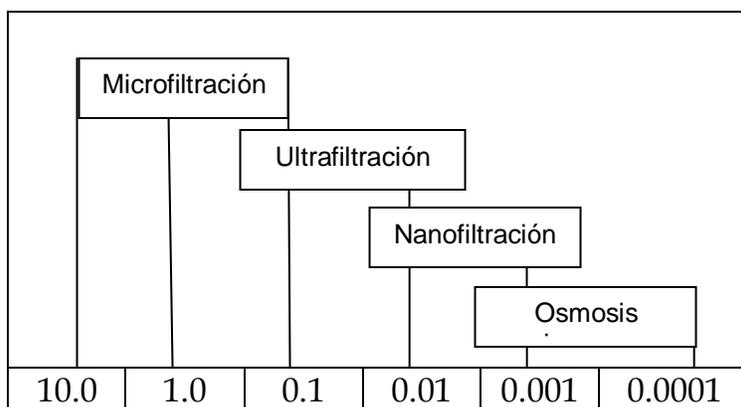
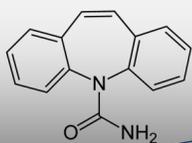


Figura 3. Procesos de separación con membrana (D'Ambrosio, 2005).

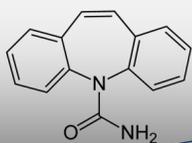
Tabla 10. Parámetros característicos de tecnologías con membranas (D'Ambrosio, 2005).

Membrana	Rechaza monovalentes	Rechaza multivalentes	Rechaza orgánicos	Sólidos suspendidos	Presión de operación promedio (bars)
Microfiltración	no	no	parcial	si	3
Ultrafiltración	no	no	si	si	7
Nanofiltración	poco	si	si	si	3 a 10
Ósmosis inversa	si	si	si	si	10 a 20

Ósmosis inversa

La tecnología de ósmosis inversa utiliza una bomba de alta presión para forzar el paso de una porción del agua de alimentación a través de una membrana semipermeable. La cantidad de agua de producto es función directa de la presión del agua de alimentación y la temperatura. Como el volumen de contaminantes del agua de producto queda en el lado de agua de alimentación de la membrana, con el tiempo se dañan las membranas. Por ello, una porción del agua de alimentación se deja drenar o recuperar, este flujo se denomina agua de rechazo y la cantidad de agua de rechazo varía con la cantidad y es característica de los contaminantes en el flujo de alimentación. Cada fuente de agua de alimentación específica tendrá una recuperación máxima (o sea cantidad de agua de producto dividida por la cantidad de agua de alimentación a la unidad de ósmosis inversa) que será determinada a través de un análisis de laboratorio o en planta. El sistema se completa con una carcasa de cartuchos descartables a la entrada del sistema, tubos de presión que contienen las membranas, tableros de control y potencia, instrumentos de conductividad, caudal y presión necesarios (D'Ambrosio, 2005).





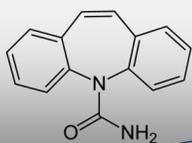
En el diseño de los sistemas de ósmosis inversa debe de considerar (D'Ambrosio, 2005).

- Agentes oxidantes y materia orgánica: La presencia de agentes oxidantes fuertes como el cloro deterioran irreversiblemente la vida útil de las membranas, por lo tanto es necesaria su eliminación, previo al equipo o bien con carbón activado o con bisulfito de sodio.
- Recuperación del sistema: Dependerá de la naturaleza química del agua a tratar y el máximo dependerá de la solubilidad máxima que se pueda alcanzar. Para ello se utilizan anti-incrustante que aumentan el grado de solubilidad. La dosificación de anti-incrustante se realiza para evitar la precipitación de sales en el concentrado.
- Potencial de ensuciamiento: Como se sabe, la frecuencia de lavado y la vida útil de las membranas dependerán, entre otros factores, de los sólidos en suspensión, materia orgánica y coloides presentes en el agua de alimentación. El índice de ensuciamiento de las membranas está relacionado directamente con el S.D.I. (Silt Density Index). Este valor debe minimizarse con el pretratamiento adecuado para llegar a valores menores de 3, para minimizar la frecuencia de lavado de las membranas.
- Temperatura: La presión de operación aumenta aproximadamente un 3% por cada grado centígrado que disminuye la temperatura del agua cruda.
- Origen: agua de pozo o superficial.
- pH.

Nanofiltración

La nanofiltración es una técnica que ha prosperado a lo largo de los últimos años. Hoy, la nanofiltración es básicamente aplicada en la purificación de agua potable, en tratamientos tales como ablandamiento del agua, decoloración y eliminación de contaminantes emergentes (D'Ambrosio, 2005).





Durante los procesos industriales la nanofiltración se aplica para la eliminación de sustancias orgánicas, tales como agentes colorantes. La tecnología de nanofiltración es un proceso relacionado con la presión durante el cual ocurre una separación basada en el tamaño molecular. Las membranas producen la separación. La técnica es principalmente aplicada para la eliminación de sustancias orgánicas, tales como contaminantes emergentes a bajas concentraciones e iones multivalentes. Las membranas de nanofiltración retienen moderadamente las sales univalentes (D'Ambrosio, 2005).

Otras aplicaciones de la nanofiltración son:

- La eliminación de pesticidas de las aguas subterráneas;
- La eliminación de metales pesados de las aguas residuales;
- Reciclaje de aguas residuales en lavanderías;
- Ablandamiento del agua;
- Eliminación de nitratos.

Microfiltración

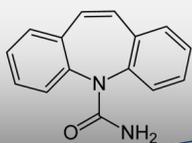
Las membranas usadas para la microfiltración tienen un tamaño de poro de 0.1 – 10 μm . Estas membranas de microfiltración retienen todas las bacterias. Parte de la contaminación viral es atrapada en el proceso, a pesar de que los virus son más pequeños que los poros de la membrana de microfiltración (D'Ambrosio, 2005).

La microfiltración puede ser aplicada a muchos tipos diferentes de tratamientos de agua cuando se necesita retirar de un líquido las partículas de un diámetro superior a 0.1 mm.

Algunos ejemplos de aplicaciones de la microfiltración son:

- Esterilización por frío de bebidas y productos farmacéuticos;
- Aclaramiento de zumos de frutas, vinos y cerveza;
- Separación de bacterias del agua (tratamiento biológico de aguas residuales);
- Tratamiento de efluentes;
- Separación de emulsiones de agua y aceite;
- Pre-tratamiento del agua para nanofiltración y ósmosis inversa;





- Separación sólido-líquido para industria alimentaria y farmacéutica.

Ultrafiltración

Para la eliminación completa de los virus, se requiere la ultrafiltración. Los poros de las membranas de ultrafiltración pueden retirar de los fluidos partículas de 0.001 - 0.1 μm (D'Ambrosio, 2005).

Ejemplos de campos en los que se aplica la ultrafiltración son:

- La industria de productos lácteos (leche, queso);
- La industria alimentaria (proteínas);
- La industria del metal (separación de emulsiones agua/aceite, tratamiento de pinturas);
- La industria textil.

2.2.4.2 Tratamientos fisicoquímicos

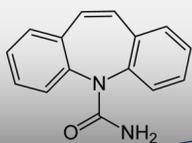
Diferentes tratamientos fisicoquímicos como coagulación, flotación y cloración se han utilizado para eliminar contaminantes emergentes en aguas residuales. En un estudio realizado a nivel laboratorio utilizando diversos tratamientos (coagulación/flotación, suavización con cal, ozonación, cloración y adsorción con carbón activado granular (CAG)) se analizó la eliminación de 30 diferentes compuestos farmacéuticos. No se obtuvo una remoción significativa (<20%) con los procesos de coagulación/flotación ni suavización con cal, pero sí un buen resultado con carbón activado granular y oxidación por ozono y cloración (>90%) (Westerhoff *et al*, 2005).

Estos resultados concuerdan con los encontrados por Adams *et al.* (2002), donde compuestos farmacéuticos (carbadox, sulfadimetoxina, trimetoprim) no fueron removidos utilizando coagulantes como sulfato de aluminio y sulfato férrico. De igual manera en otros estudios, la coagulación resultó ineficiente para la eliminación de diclofenaco, carbamazepina, ibuprofeno y ketoprofeno (Petrovic *et al*, 2006; Vieno *et al*, 2006).

2.3 Procesos de oxidación química avanzada

Los avances químicos que se han llevado a cabo en el tratamiento del agua han sido denominados procesos de oxidación avanzada (AOP). Este tipo de tratamientos ha mostrado un gran potencial para degradar contaminantes de alta o baja concentración (Parsons, 2004). Por lo cual, puede tener diversas aplicaciones como lo son: el tratamiento de las fuentes





de abastecimiento, aguas municipales, aguas residuales; así como la destrucción de compuestos orgánicos volátiles (VOC). Uno de los objetivos del proceso de oxidación es convertir los contaminantes orgánicos a sustancias más simples deseablemente hasta su mineralización (Parsons, 2004).

En este tipo de procesos se emplean “radicales libres” como agentes oxidantes fuertes, de ellos el radical hidroxilo ($\text{OH}\cdot$) es la especie oxidante con mayor potencial de oxidación después del flúor. La mayoría de los procesos de oxidación avanzada implica producir el radical hidroxilo, ya que este agente oxidante es capaz de oxidar significativamente (10^9) a un amplio rango de compuestos orgánicos (Sonntag, 2008).

En la **reacción 1** se ilustra la formación de radicales hidroxilo a partir de peróxido de hidrógeno.

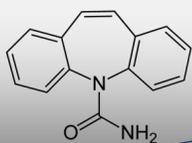


Así el radical libre se puede formar de la fotólisis de diferentes especies, como ozono, H_2O_2 , por la aplicación de calor o radiación entre otras fuentes de energía.

Es importante resaltar la complejidad de la química de este tipo de tecnología (AOP), ya que pueden efectuarse una gran cantidad de reacciones. Esto complica entender los mecanismos de reacción por lo que es difícil predecir todos los productos de oxidación. La velocidad de oxidación de los contaminantes dependerá directamente de la concentración del agente oxidante, la concentración de oxígeno y la concentración del contaminante (Parsons, 2004). Muchos factores pueden afectar el desempeño del radical (agente oxidante) como: el pH, la temperatura, la presencia de iones así como la naturaleza del contaminante a degradar (Parsons, 2004).

Los procesos de oxidación química avanzada (AOP) han sido intensivamente investigados en las últimas dos décadas por su aplicación para el tratamiento de aguas. Entre estos procesos la fotocatalisis heterogénea con TiO_2 y el proceso de foto-Fenton tienen una especial atención en aplicaciones con irradiación solar. Una desventaja del TiO_2 es que debido a que absorbe energía a 380 nm, sólo aproximadamente 3% de la energía solar es utilizada. Sin embargo, a pesar de la baja absorción numerosos estudios con este reactivo han mostrado que se obtienen altas





eficiencias en la degradación de contaminantes (Parsons, 2004). Por otra parte, en el caso del proceso de foto-Fenton la alta absorción en la región visible de sales de hierro, especialmente cuando se usan complejos de policarboxilatos tales como ferrioxalato estimulado con luz solar, tiene como resultado la remoción de contaminantes en el agua (Nogueira *et al*, 2004).

2.3.1 Fotocatálisis heterogénea con TiO_2 .

La radiación solar, es una fuente de energía proveniente de la combinación de las radiaciones, las energías más débiles son las de mayor longitud de onda (λ), como la infrarroja; mientras que las más potentes tienen una longitud de onda pequeña (ultravioleta) (Herrera, 2006). La radiación solar que incide sobre la superficie terrestre ha sido aprovechada por el ser humano, ya sea en el calentamiento de agua, en el secado de productos agrícolas y en procesos de degradación, entre otros (Herrera, 2006).

Dentro de los procesos de aprovechamiento de la energía solar, se encuentra la fotocatálisis. La fotocatálisis es el proceso catalítico en donde la energía solar activa un catalizador generando grupos hidroxilo, los cuales oxidarán y/o reducirá la materia orgánica y compuestos químicos (Candal *et al*, 2002). En este proceso la absorción directa o indirecta de la energía radiante, visible o UV, excita a un semiconductor o catalizador, el cual es capaz de acelerar una reacción química de óxido-reducción. En donde se generarán radicales libres muy reactivos que reaccionarán con los compuestos a su alrededor, mediante el rompimiento de enlaces moleculares y reduciendo u oxidando las moléculas. En la **Figura 4** se muestra el esquema del sistema de fotocatálisis (Candal *et al*, 2002).

Por lo anterior, el proceso de tratamiento o purificación de aguas mediante la fotocatálisis heterogénea empleando dióxido de titanio como catalizador es en la actualidad, una de las aplicaciones fotoquímicas que más interés ha despertado en la comunidad científica.

Por un lado, la fotocatálisis heterogénea, a diferencia de la mayoría de los procesos fotoquímicos, no es selectiva y puede emplearse para tratar mezclas complejas de contaminantes. Es decir, una de las principales aplicaciones del semiconductor TiO_2 es la destrucción de contaminantes orgánicos (Parsons, 2004). La posibilidad de la utilización de la radiación solar como fuente primaria, le otorga un importante y significativo valor medioambiental. Por lo anterior, este proceso representa una tecnología sostenible (Blesa y Sanchez, 2004).



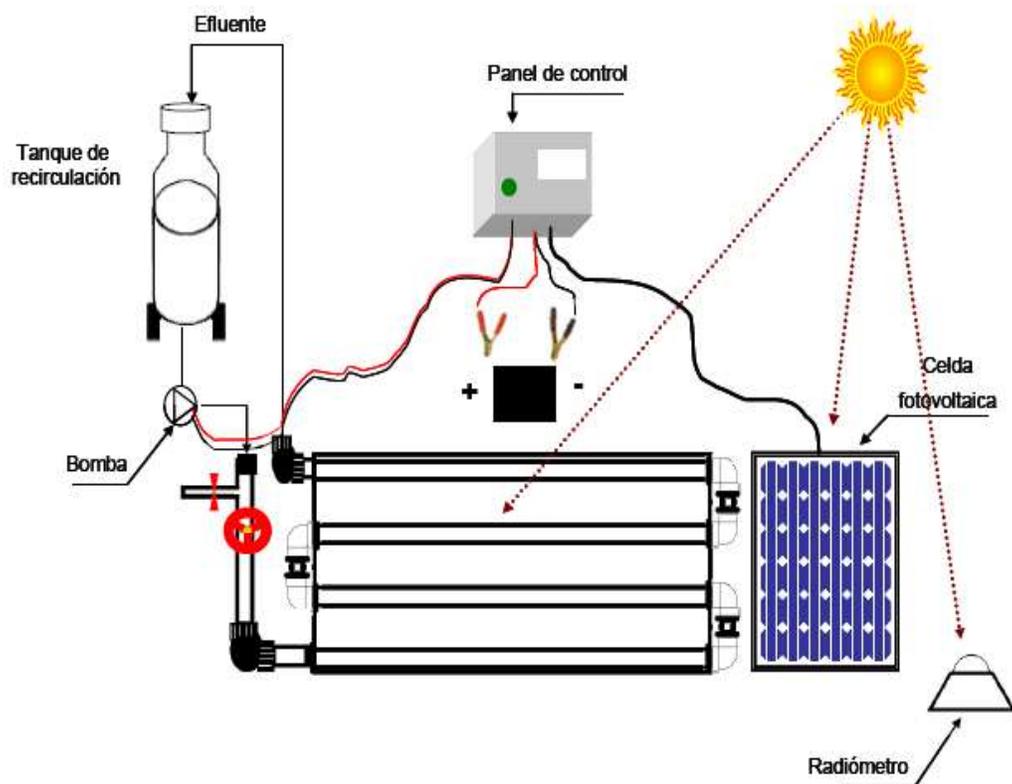
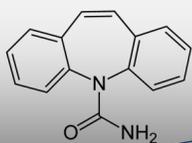


Figura 4 Esquema del sistema de fotocatalisis.

La importancia del empleo del dióxido de titanio se centra principalmente en su actividad fotocatalítica, no es tóxico, es estable en solución acuosa y es de bajo costo. El dióxido de titanio es un sólido semiconductor, por lo que al ser activado por la absorción de la luz acelera el proceso interaccionando con el reactivo a través de la aparición de pares electrón-hueco (e^- y h^+). Así los electrones excitados son transferidos hacia la especie reducible, a la vez que el catalizador acepta electrones de la especie oxidable que ocupará los huecos; de esta forma el flujo neto de electrones será nulo y el catalizador permanecerá inalterado (Pearsons, 2004).

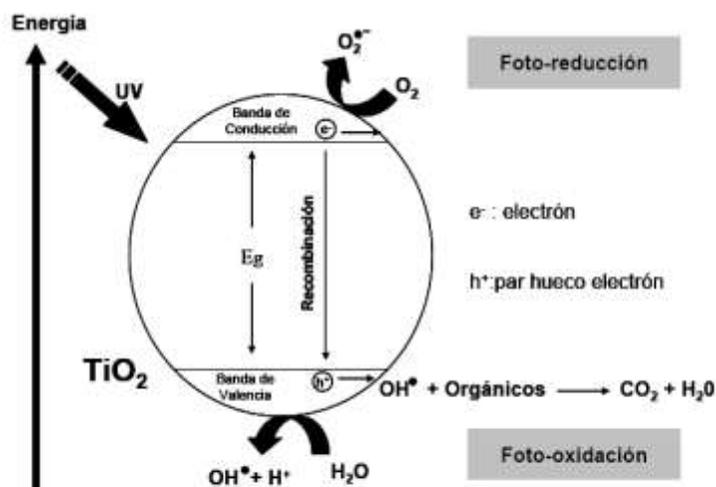
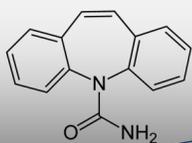
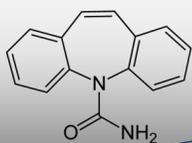


Figura 5 Diagrama de banda de energía en una partícula esférica de dióxido de titanio.

Eggins *et al.* (1997) demostraron que la combinación de UV/TiO₂ remueve más del 80% de carbono orgánico partiendo de un ácido húmico comercial (HA). Por otra parte, Bekbölet y Balcioglu (1996) mostraron que 80% de carbón orgánico total y el 98 % de color fueron removidos con este mismo proceso (UV/TiO₂). Asimismo demostraron que con esta técnica obtuvieron los mejores resultados a pH neutros y a bajas concentraciones de HA. Finalmente, concluyeron que la materia orgánica que no fue oxidada fue más fácilmente biodegradable (Bekbölet y Balcioglu, 1996).

Por otra parte, Doll y Frimmel 2004, investigaron la degradación de carbamazepina empleando técnicas de oxidación química avanzada. El tratamiento que ellos estudiaron consistió en usar 100 mg/L de TiO₂ y 1000 W de una lámpara de xenón donde simulaban de esta manera la luz del sol y con un pH de 6.5. De estos estudios Doll y Frimmel (2004), concluyeron que el antiepiléptico carbamazepina fue fácilmente degradado con esta tecnología utilizando al semiconductor óxido de titanio TiO₂/hν. Más del 90% de la concentración de carbamazepina inicial (4.2 mg/L) fue degradada en un lapso de tiempo de 9 minutos. Finalmente estos autores sugirieron que pueden existir impactos adversos al ambiente por los derivados generados (principalmente acridina) durante la degradación de la carbamazepina ya que estos compuestos son policíclicos heteroaromáticos conocidos por ser tóxicos en organismos acuáticos.





En la siguiente figura se muestra la ruta de degradación de carbamazepina mediante procesos de fotocatalisis heterogénea con dióxido de titanio (Doll y Frimmel, 2004).

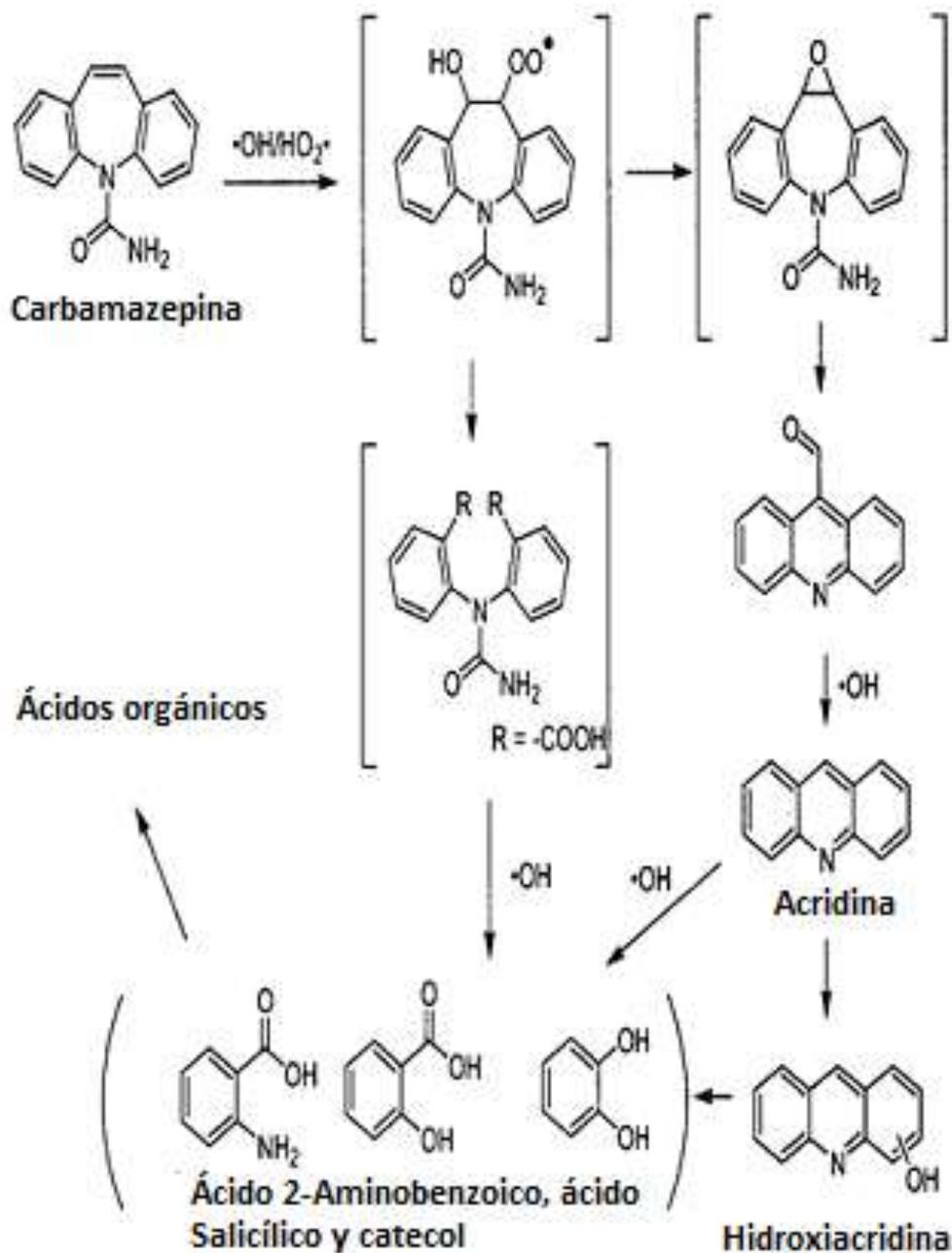
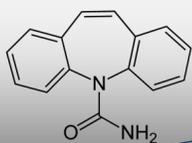


Figura 6 Vía de degradación de carbamazepina mediante fotocatalisis con TiO₂



2.3.1.1 Factores que afectan el desempeño de la fotocatalisis heterogénea

Diversos parámetros influyen tanto cualitativa como cuantitativamente en el proceso de oxidación-reducción fotocatalizado y que, como consecuencia, resultan determinantes en la eficiencia global del proceso. A continuación se mencionan algunos de los más importantes.

2.3.1.1.1 pH

El pH de una disolución influye fuertemente en la capacidad de oxidación de los contaminantes, debido al grado de ionización de los compuestos; tanto en su carácter ácido o básico, lo que es un factor determinante para la reacción de óxido-reducción de los compuestos. Bajo, estas condiciones, la oxidación influye en el grado de degradación del compuesto. Debido al elevado potencial de oxidación del radical hidroxilo, la oxidación de otros iones viene influenciada por el pH de la solución. Por lo que, la oxidación química de los contaminantes típicos en el agua aumenta al disminuir el pH (Blesa y sanchez, 2004).

2.3.1.1.2 Temperatura

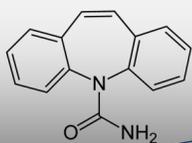
Los cambios de temperatura afectan en forma importante a los equilibrios de adsorción /desorción de reactivos y productos y si la temperatura es suficientemente elevada, el semiconductor puede actuar además como catalizador heterogéneo convencional, potenciando el proceso de remoción de contaminantes. Por estas dos razones, un aumento de temperatura podría facilitar que especies que envenenan la superficie del semiconductor y que se han formado a temperatura ambiente, fuesen oxidadas o desorbidas, con lo que se evitaría el proceso de desactivación del catalizador (Blesa y sanchez, 2004).

Por tanto, en el tratamiento del agua y agua residual, las variaciones normales de temperatura tienen efectos sobre el porcentaje de remoción de los fármacos.

2.4 Determinación inmunológica de ELISA para la cuantificación de CBZ

Para el monitoreo de fármacos en el ambiente es indispensable el uso de técnicas con límites adecuados de cuantificación, es decir, en el rango de ng L^{-1} y/o $\mu\text{g L}^{-1}$. En este contexto la aplicación de técnicas inmunoenzimáticas para análisis ambientales representa un papel





primordial ya que se pueden analizar diversas muestras en poco tiempo, a un costo razonable. Cabe destacar que este método es altamente sensitivo y no requiere un pre-tratamiento para el estudio de la muestra como es el caso del HPLC (Pérez y Sevilla, 2009).

En el presente trabajo se utilizó el método de ELISA para cuantificar la degradación de carbamazepina al ser sometida a diferentes tiempos de exposición solar, mediante la fotocatalisis heterogénea con TiO_2 .

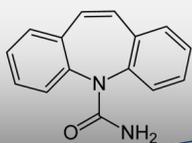
La técnica de Elisa es un procedimiento de ensayo inmunoenzimático. Se basa en la detección de antígeno (Ag) o anticuerpo (Ac), inmovilizado sobre una fase sólida y mediante anticuerpos que directa o indirectamente producen una reacción. La prueba recurre al empleo de inmunógenos, haptenos o anticuerpos marcados con una enzima cuyo producto colorido, puede ser medido espectrofotométricamente. Este principio tiene las propiedades de inmunoensayo ideal: es versátil, robusto, simple en su realización, emplea reactivos de bajo costo y consigue, mediante el uso de la fase sólida, una separación fácil entre la fracción retenida y la fracción libre. (Pérez y Sevilla, 2009).

Las principales fases para la realización de una técnica de ELISA: (Pérez y Sevilla, 2009), se presentan a continuación:

1. Sensibilización de la placa;
2. Bloqueo de espacios vacíos;
3. El Ag o Ac se fija a una superficie;
4. Aplicación del espécimen de prueba;
5. Controles positivo y negativo;
6. Detección y caracterización por Ac. Marcado;
7. Incubación con la muestra;
8. Incubación con el sistema de detección;
9. Adición del sustrato.

A continuación, enlistan las diferentes enzimas utilizadas y la coloración que se obtiene en la técnica de ELISA.





Cuadro 1 Cromogenos utilizados para las enzimas fosfatasa alcalina y Peroxidasa y el color que se obtiene

Enzima	Cromogeno	Color
Fosfatasa	p-nitrofenil fosfato (pNPP)	amarillo
Alcalina	5-bromo-4-cloro-3indolil fosfato/nitro azul de tetrazolium (BCIP/NBT)	Purpura
Peroxidasa	Naftol AS-TR fosfato/fast red RC	Rojo
	2,2-azino-bis (3-etilbenziazoline-6 acido sulfonico	verde
	o-fenilamino (OPD)	Naranja
	3,3',5,5'-tetrametilbencidina base o dihidrocloruro (TMB)	Azul
	3,3'-deaminobencidina (DAB)	Marrón
	3-amino-9-etilcabazole (AEC)	Rojo
	4-cloro-1-naftol (4C1N)	Azul

Figura 7 Diferentes reactivos empleados en la técnica de Elisa.

Calisto *et al.* (2010) desarrollaron una técnica de ELISA que se basó en detectar un anticuerpo monoclonal del fármaco carbamazepina con el objetivo de cuantificar la cantidad de carbamazepina presente en agua subterránea, superficial y residual. Estos investigadores compararon los resultados que obtuvieron de la técnica de ELISA con cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) y revelaron que los datos obtenidos por la técnica de ELISA estaban entre el 2-28% sobreestimados, por lo cual consideraron este análisis (ELISA) satisfactorio debido a la ausencia de un pretratamiento en las muestras. Cabe mencionar que en este reporte Calisto *et al.* (2010) mencionan que lograron cuantificar al antiepileptico carbamazepina en un rango de 0.03-10 $\mu\text{g L}^{-1}$ con un error relativamente bajo, del 30%, debido a variaciones en el pH.

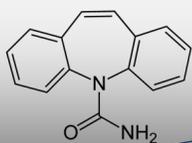
2.4.1 Sensibilidad del Kit Abraxis para determinación de carbamazepina: De acuerdo con el fabricante, el límite de detección de la prueba es de 21 ng/L.

2.4.2 Reproducibilidad: De acuerdo con información del fabricante, el coeficiente de variación (Cvs) esperado para los estándares es de < 13% y para el caso de muestras es < 20%.

2.4.3 Selectividad: La técnica exhibe una excelente reactividad con el fármaco carbamazepina y no presenta reacción con compuestos que no sean derivados de este fármaco (carbamazepina).

2.4.4 Reactividad:
Carbamazepina (CBZ) 100%





10,11-Dihidro CBZ	97%
10,11-Epoxi CBZ	78%
2, Hidroxi CBZ	13%
Protriptileno	8.6%
Amitriptileno	4.1%
Opipramol	3.9%
Imipramina	3.6%

2.4.5 Consideraciones generales de la técnica

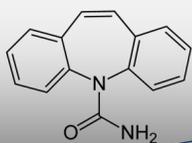
El Kit Abraxis de carbamazepina es una técnica de ELISA basada en un inmunoensayo para la detección cuantitativa y sensitiva del fármaco (carbamazepina) en muestras de agua. Las condiciones de almacenamiento de este Kit son en un refrigerador con una temperatura de 4-8°C y antes de ser usado el Kit Abraxis es conveniente dejarlo un tiempo a temperatura de 20-25°C para garantizar la reproducibilidad de las muestras.

El principio de este Kit (Abraxis para detección de carbamazepina) se basa en el método de ELISA competitivo de forma directa. Que permite reconocer anticuerpos específicos del fármaco carbamazepina. La carbamazepina cuando se encuentra presente en muestras de agua y un análogo de carbamazepina-HRP compiten por sitios de enlace con anticuerpos de carbamazepina. Posteriormente los enlaces de carbamazepina son enlazados en un segundo anticuerpo inmovilizado en un plato. Después se lava y se adiciona la solución de substrato y se genera un color. La intensidad del color azul es inversamente proporcional a la concentración de carbamazepina presente en la muestra. Finalmente, el color de las muestras es evaluado utilizando un lector de ELISA. Las concentraciones de las muestras son determinadas mediante interpolación usando la curva estándar construida con una concentración conocida de los estándares (0,0.025, 0.050, 0.10, 0.25, 0.5, 2.5 ng/mL).

2.4.6 Materiales del Kit Abraxis carbamazepina:

- Plato (microtiter) cubierto con un segundo anticuerpo;
- Estándares (0,0.025, 0.050, 0.10, 0.25, 0.5, 2.5 ng/mL);
- Solución de anticuerpo (mouse anti-carbamazepina), 6 mL;
- Carbamazepina-HRP, 6mL;
- Diluyente/cero, 25 mL. Se usa para diluir muestras con una concentración superior a 2.5 ppb;
- Solución de lavado concentrada 5X (100 mL);
- Solución de color (TMB), 12 mL;
- Solución stop, 6 mL.

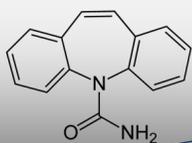




3. HIPÓTESIS

El fármaco carbamazepina puede oxidarse completamente mediante el empleo de la fotocatalisis heterogénea con TiO_2 inmovilizado en una matriz de vidrio.





4. OBJETIVOS

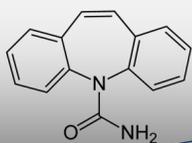
Objetivo general

Estudiar la remoción de la carbamazepina en agua sintética mediante el proceso de fotocatalisis heterogénea con TiO_2 inmovilizado en una matriz de vidrio, para proponer su uso como tratamiento de aguas de fuentes de abastecimiento.

Objetivos específicos

1. Implementar un método por inmunoensayo (ELISA) para la cuantificación de carbamazepina a concentraciones de entre 150 a 2000 ng/L.
2. Determinar las mejores condiciones de pH y concentración inicial de carbamazepina en la oxidación con dióxido de titanio inmovilizado en una matriz de vidrio para la remoción del compuesto emergente carbamazepina.
3. Evaluar el porcentaje de remoción de carbamazepina mediante el proceso de fotólisis.
4. Establecer el efecto del catalizador TiO_2 sobre la adsorción de la carbamazepina en ausencia de luz solar.





5. METODOLOGÍA

En este capítulo se presenta la metodología experimental utilizada para realizar el estudio de la degradación de carbamazepina en solución acuosa por medio de fotocátalisis heterogénea utilizando energía solar y dióxido de titanio inmovilizado como catalizador. Los parámetros que se utilizaron como variables experimentales durante los procesos de degradación fueron: la concentración inicial de la carbamazepina y el pH. La parte experimental de este trabajo se llevó a cabo en las instalaciones del IMTA, en Jiutepec, Morelos, en el periodo comprendido entre septiembre de 2011 y mayo de 2012, periodo en el que la radiación solar tuvo valores de 1000 W/m^2 (mayo) y 700 W/m^2 (septiembre).

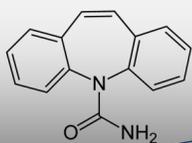
Inicialmente, se trabajó con diferentes concentraciones (2000, 1000, 500 y 150 ng/L) de carbamazepina para determinar la curva: concentración en función del tiempo y obtener la variable respuesta disminución de la remoción del fármaco en función del tiempo de exposición solar. Cabe mencionar que en estos estudios se monitoreó también el comportamiento de pH y temperatura; ya que hay reportes que indican que es una medida indirecta para llevar a cabo el proceso de degradación del contaminante CBZ. Sin embargo, la disminución de pH obtenido después de que las muestras fueron sometidas a tratamiento con FH/TiO₂ indicó la formación de compuestos ácidos provenientes de la ruta de degradación del fármaco. Razón, por la cual, se decidió desarrollar un diseño de experimentos factorial 2² para evaluar el efecto tanto del pH como de la concentración inicial del antiepiléptico para conocer la contribución de estos parámetros al proceso de degradación global.

5.1 Preparación del agua sintética con la molécula modelo carbamazepina

Para el desarrollo del presente proyecto se utilizó agua sintética, en donde se adicionó la carbamazepina como molécula modelo para determinar la remoción de este contaminante emergente.

Las solución sintética se preparó utilizando agua desionizada partiendo de una *disolución madre* que se elaboró disolviendo $1 \times 10^4 \text{ mg/L}$ del fármaco carbamazepina (sustancia activa 10,11 dihidroxicarbamazepina) (Sigma Aldrich, pureza del 97%). De esta solución madre se tomaron 100 μl , los





cuales fueron adicionados en 10 ml de acetona. La acetona es un compuesto polar que actúa a nivel molecular disolviendo a la CBZ. Posteriormente, se aforó a 990 ml con agua destilada, esta solución se utilizó para recircularla en el foto-reactor.

En la **Tabla 11** se muestran **en la columna B**, las diversas concentraciones iniciales que se utilizaron para el estudio de la degradación de la carbamazepina. Éstas concentraciones se obtuvieron diluyendo de la disolución estándar representada en la **columna A** (1×10^5 ng/L) un determinado volumen en mL de esta solución (que se muestra en la **columna C**) el cual fue aforado a 20 L de agua desionizada para finalmente obtener la concentración requerida en la **columna B**

Tabla 11. Tabla que muestra la preparación de las diferentes concentraciones empleadas en el estudio.

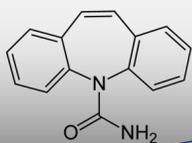
A Concentración inicial ng/L	B Concentración a obtener ng/L	C Volumen necesario de A para llegar a la [] requerida de B (ml)	D Volumen de aforo (L)
1×10^5	2000	400	20
1×10^5	1000	200	20
1×10^5	500	100	20
1×10^5	150	30	20

5.2 ESTRATEGIA EXPERIMENTAL

Los experimentos realizados en este proyecto consistieron en evaluar la capacidad de degradación de la carbamazepina empleando fotocatalisis heterogénea con dióxido de titanio. Se desarrolló una metodología que permitiera de una forma específica y sencilla estudiar la remoción de esta molécula de CBZ.

Para cumplir estos objetivos, se utilizó la estrategia presentada en la **Figura 8**. En la etapa inicial se llevó a cabo la preparación de agua sintética con la adición del contaminante emergente carbamazepina. Posteriormente, la siguiente etapa consistió en la irradiación del agua contaminada en el foterreactor solar para establecer la capacidad de degradación para





diferentes concentraciones iniciales de carbamazepina. La última etapa consistió en cuantificar la concentración residual del antiepiléptico mediante la técnica de ELISA después de haber sido sometido a tratamiento con FH/TiO₂.

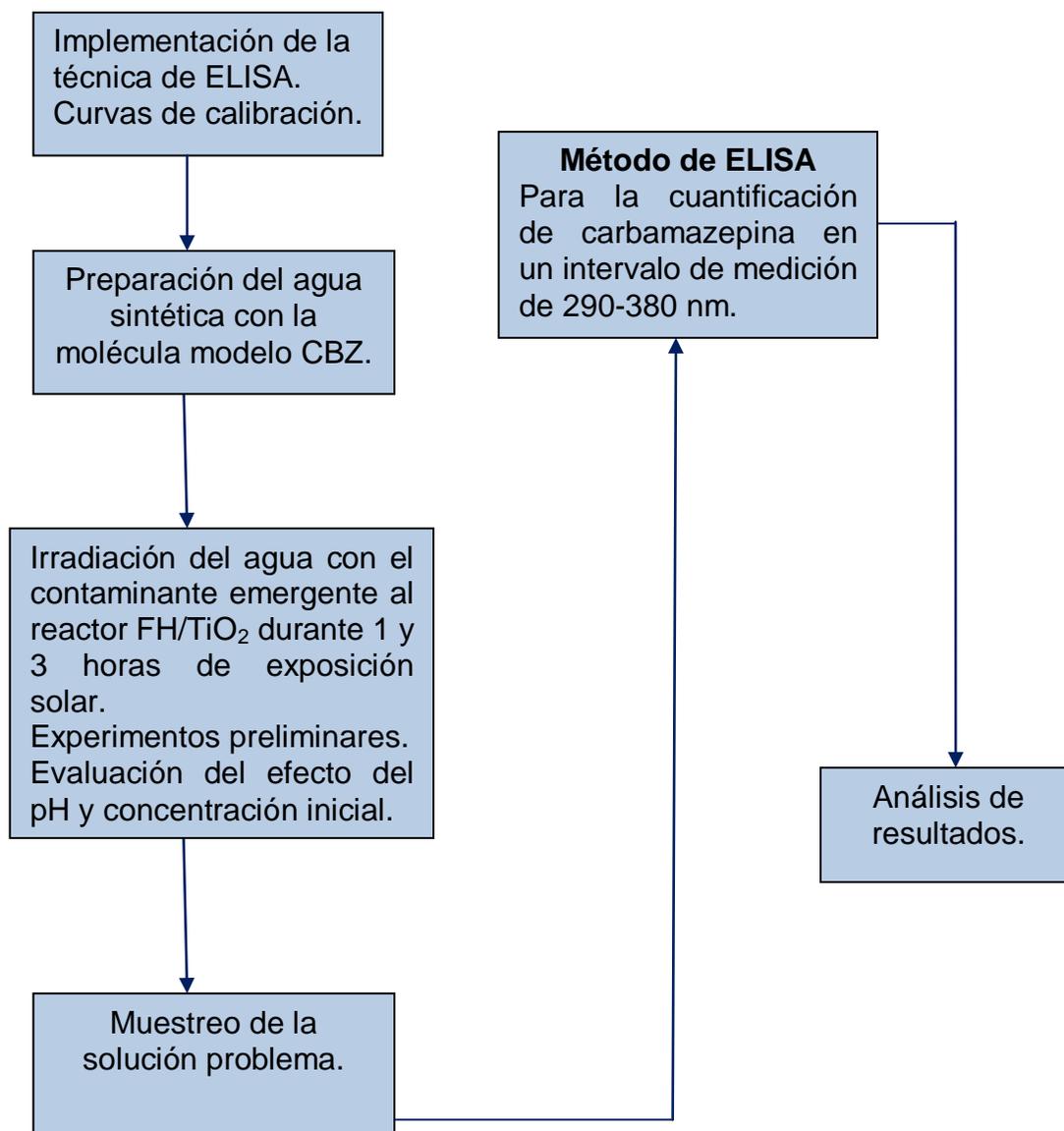
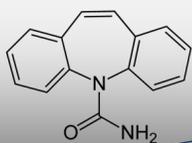


Figura 8 Estrategia experimental para el estudio de la degradación fotocatalítica de carbamazepina.



5.3 Concentrador autónomo para la degradación de carbamazepina en agua

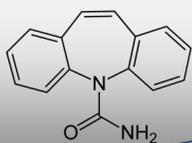
La experimentación se realizó utilizando un reactor tipo CPC (ver **Figura 10**) diseñado por Manuel Collares Pereira de acuerdo a las características del proyecto SOLAR SAFE WATER (Collares, 2005).

El reactor es un sistema estático, que se compone de cuatro tubos o reactores de vidrio de borosilicato, los cuales se alinean con el eje este-oeste, logrando la orientación óptima del reactor. Si el reactor tiene otra posición, el sistema pierde eficiencia dado que recibe menos horas de radiación. Es importante tener en cuenta las sombras que caen sobre el reactor, ya que una sombra mal calculada puede hacer que el reactor detenga su proceso. Por ello, el equipo se debe colocar en una superficie donde no se proyecte ninguna sombra para que la radiación sea siempre constante, ya que la interrupción no controlada de la radiación es un problema importante en la operación del reactor.

No todos los vidrios transmiten la radiación UV. Los vidrios comunes tienen un contenido de hierro que absorbe la radiación UV, de manera que es necesario utilizar vidrio sin hierro o con bajo contenido del mismo para evitar pérdida de absorción. En el reactor se utilizan tubos de vidrio borosilicato (Collares, 2005) de 1.8 mm de espesor, 0.045 m de diámetro interno y 0.94 m de longitud de la marca SCHOTT Duran. Las conexiones que unen a los tubos de vidrio, con el contenedor y la bomba, están hechas de plástico resistente a radiación UV. El equipo autónomo cuenta con una celda fotovoltaica de 0.33 m² que provee energía para el funcionamiento de la bomba la cual tiene una capacidad de 0.2 L/s.

Para que haya una mayor reflectancia de luz en todo el equipo, en su diseño se utiliza como reflector aluminio pulido y anodizado de 0.4 mm de espesor, que proporciona un 86% de reflectancia, de la cual el 15% es difusa y el resto es directa (**Figura 9**). Estos colectores no tienen sistema de seguimiento solar y su diseño permite que todos los rayos solares sean reflejados en el foco (absorbedor) y utilizando una baja concentración solar. Debido a este diseño, casi toda la radiación UV (directa y difusa) que llega a la apertura del CPC puede ser captada y estar disponible para el proceso en el reactor. La radiación reflejada por el CPC es también distribuida en la parte trasera del





fotoreactor tubular. Todos estos factores contribuyen a que el CPC tenga un desempeño excelente en aplicaciones fotoquímicas y fotocatalíticas (Malato *et al*, 2007).

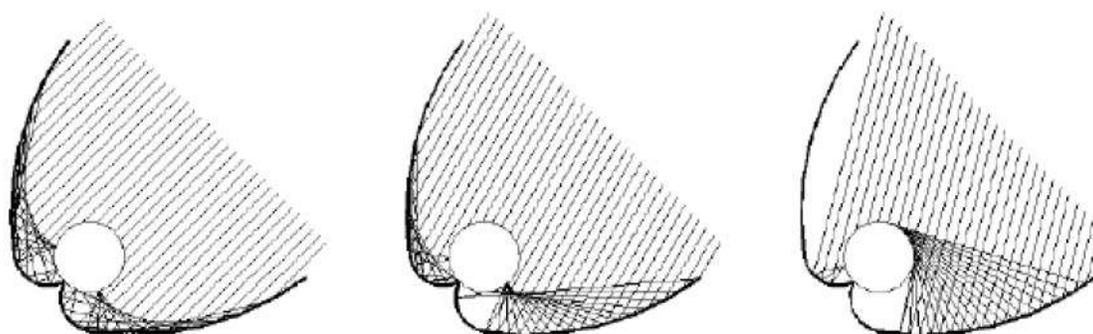
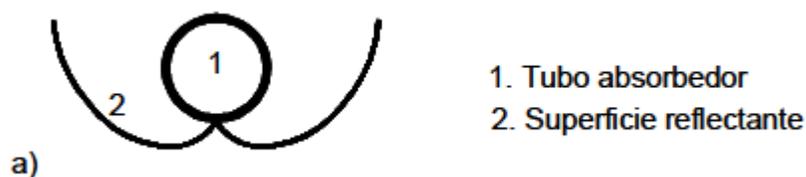


Figura 9 Esquema de un cilindro parabólico compuesto (CPC) y como refleja la radiación solar que llega en diferentes ángulos de incidencia.

El reactor cuenta con una superficie total de colección de 0.61 m^2 . Para obtener la mayor captación de radiación solar el reactor tiene un ángulo de incidencia, que se logra empleando el ángulo correspondiente a la latitud geográfica (Chacón, 2003). Para la Ciudad de Cuernavaca, los colectores están colocados en forma horizontal sobre una plataforma con una inclinación de 19° equivalente a la latitud local con respecto a la horizontal, para evitar ajustes por el ángulo de inclinación del colector.

En la **Figura 10** se muestra la imagen del reactor autónomo en que se realizó la irradiación del agua contaminada, aprovechando la luz ultravioleta proveniente del sol para activar al catalizador, alternativamente se puede también utilizar una lámpara de mercurio (cabe mencionar, que en este trabajo no fue necesario utilizarla). El sistema de fotorreactor lo complementó un reservorio de almacenamiento de la muestra problema, además de una bomba para ejecutar la recirculación del agua por el fotorreactor.

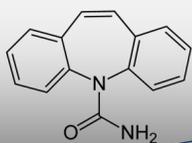
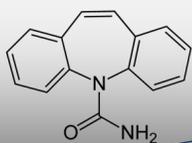


Figura 10. Reactor autónomo.

5.3.1 Modo de operación continuo con recirculación

Para llevar a cabo la descomposición de la carbamazepina en solución acuosa, se operó el concentrador cilindro parabólico compuesto (CPC) en forma de fluido circulante (recirculación del agua contaminada). El cual tiene las ventajas de que el catalizador no está en forma de polvo, este se encuentra inmovilizado en pequeños vidrios Pyrex®. El dióxido de titanio al permanecer todo el tratamiento en contacto con la energía solar hace posible tener una mayor actividad al producir el radical hidroxilo para la degradación del fármaco CBZ. Otra ventaja es que facilita el muestreo en cualquier tiempo.



El sistema de recirculación del fluido esta constituido por un garrafón de capacidad de 20 L, una bomba peristáltica para mantener un flujo continuo a través del reactor, una válvula de muestreo y tubería de plástico.

El sistema de circulación del fluido opera de la siguiente manera: la solución acuosa donde se encuentra el contaminante a degradar, que inicialmente se encuentra en el garrafón se dirige hacia el fotorreactor solar por medio de una bomba peristáltica; al entrar al reactor donde es concentrada la radiación, se lleva a cabo el proceso de degradación; después, el fluido se regresa al garrafón. En el reactor se tiene una válvula para la extracción de la muestra en los tiempos de exposición deseados. Con base en el proceso de recirculación continua, cabe suponer que en todo punto del circuito la concentración del contaminante es la misma para cada instante. De esta forma se cierra el circuito.

5.4 Catalizador TiO_2

En la **Figura 11** se muestra el TiO_2 , en forma inmovilizada sobre pequeños cilindros de vidrio Pyrex® (Gelover *et al*, 2004). Las películas de TiO_2 corresponden a 600 nm de espesor, son transparentes para permitir el paso de la radiación. Estas películas de dióxido de titanio se depositan en los cilindros mediante el proceso de sol-gel. Se buscaron las condiciones para lograr la formación de anatasa en los anillos, la forma del TiO_2 con mayor fotoactividad (**Figura 12**). Por último, el catalizador es introducido dentro de los tubos del reactor para que se lleve a cabo el proceso de degradación (**Figura 14**). Los anillos se arreglaron sobre una varilla de vidrio al azar sujetados con hilo para que la corriente no los arrastrara dentro de los reactores (**Fig. 13**), lo que favorece una pequeña turbulencia y con ello un mejor contacto entre el contaminante y el catalizador.

Para llevar a cabo el estudio de degradación del fármaco carbamazepina se utilizaron 300 g de anillos de TiO_2 inmovilizado (equivalente a 525 mg/L de TiO_2) distribuidos en los cuatro reactores del equipo. El reactor autónomo se mantuvo en recirculación con un tiempo de radiación solar de 1 hora (Tiempo de residencia).



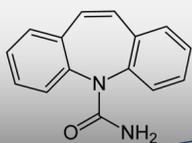


Figura 11 TiO₂ en forma inmovilizada sobre pequeños cilindros o anillos de vidrio Pyrex®.

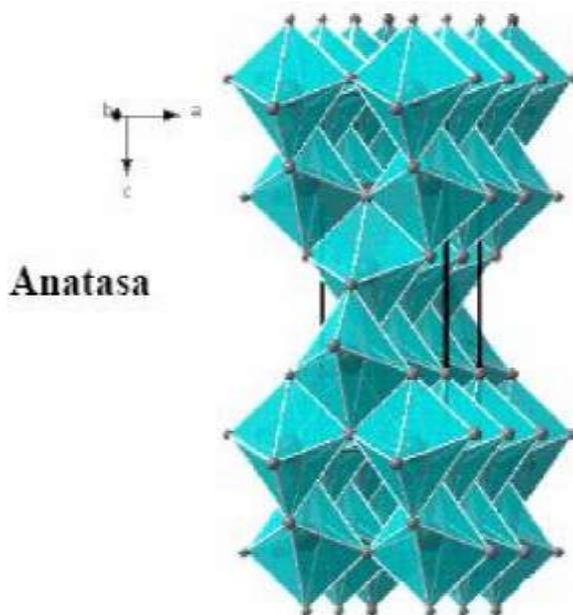


Figura 12 Estructura cristalina de la anatasa.

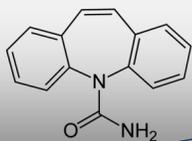
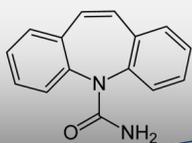


Figura 13. Varillas con TiO₂ inmovilizado.



Figura 14. Varillas con TiO₂ inmovilizado introducidas dentro del reactor.



5.5 Diseño de experimentos factorial 2²

Se empleó un diseño factorial 2² debido a su eficacia y versatilidad, pues son útiles principalmente cuando el número de factores a estudiar ésta entre dos y cinco ($2 \leq k \leq 5$) (Gutiérrez y de la Vera, 2008). En este caso en particular, se avaluó el efecto de 2 factores: pH y concentración inicial durante el proceso de degradación del fármaco carbamazepina después de haber recibido tratamiento con fotocatalisis heterogénea TiO₂. El diseño 2² fue corrido en 3 bloques (replicas), lo cual da un total de $(3 \times 2^2) + 1$ punto central por bloque= 15 corridas del proceso, el orden de los experimentos fue completamente aleatorizado.

El análisis del diseño experimental utilizando el software statgraphics se presenta a continuación:

El pH se probó en 5 y 7 y la concentración inicial de CBZ en 250 y 500 ng/L, según se muestra en la siguiente Tabla:

Tabla 12 Condiciones de las variables pH y concentración en el diseño 2²

Factor	Bajo	Alto	unidades
A: Concentración de CBZ	250	500	ng/L
B: pH	5	7	--

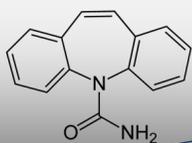
Las preguntas principales que se plantearon con el experimento fueron:

1. ¿La concentración inicial y el pH afectan en la remoción del fármaco? Si la afectan, ¿como es tal efecto? ¿existe un efecto combinado entre estas variables?
2. ¿A qué condiciones iniciales de concentración y pH se favorece la degradación de la carbamazepina?

5.5.1 Condiciones de trabajo

En la **Tabla 13** se muestra el arreglo experimental de los factores que se estudiaron que fueron: el pH (5 y 7) y la concentración inicial del fármaco (250 y 500 ng/L) y un punto central entre ambos valores tanto de pH como concentración para este caso el punto central correspondió a pH 6 y 375 ng/L. Asimismo, la **Tabla 13** indica el orden en que se realizaron estos experimentos.





Por último, la temperatura en que se trabajó fue la ambiente comprendida entre el rango de 20-40°C y la concentración del catalizador 525 mg/L se mantuvo constante durante todos los experimentos realizados.

El método estadístico que se empleó para el análisis de resultados fue mediante el análisis de varianza (ANOVA).

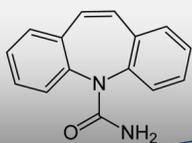
Tabla 13 Arreglo experimental de los factores pH y concentración inicial del fármaco en estudios de remoción del emergente carbamazepina mediante FH/TiO₂.

BLOQUE	pH	CONCENTRACIÓN (ng/L)
1	7	500
1	7	250
1	5	500
1	5	250
1	6	375
2	7	500
2	7	250
2	5	500
2	5	250
2	6	375
3	7	500
3	7	250
3	5	500
3	5	250
3	6	375

5.5.2 Tiempo de tratamiento (muestras entrada/salida)

Para el seguimiento del proceso en la degradación de carbamazepina con el semiconductor óxido de titanio se tomaron muestras desde el tiempo inicial (0 horas) del influente del proceso. En la toma de esta muestra (tiempo 0) se cuidó el muestreo para que se realizara sin radiación; es decir sin tratamiento y de esta forma se evaluó la concentración inicial del fármaco CBZ. Posteriormente, del efluente tratado se tomaron muestras cada 10 minutos hasta completar un tiempo de 1 hora. Al final se cuantificó la concentración de las muestras que contenían el fármaco carbamazepina a diferentes tiempos empleando el método inmunológico de ELISA.





5.5.3. Respuesta a medir mediante el empleo de la técnica de Elisa cuantificando la concentración residual del fármaco después de haber recibido tratamiento con FH/TiO₂ la respuesta a medir fue:

- Remoción del antiepiléptico carbamazepina.
- Evaluar la eficiencia del TiO₂.

5.6 Tiempo de residencia

El reactor cuenta con una superficie de colección de 0.61 m² donde se llevó a cabo el proceso fotocatalítico para la degradación del antiepiléptico carbamazepina. Dentro de todo el sistema se cuenta con zonas oscuras o zonas muertas, lo que significa que el tiempo de recirculación o de trabajo no será el mismo que el tiempo efectivo dentro del reactor o tiempo de residencia en el mismo. Cada unidad de fluido tiene su propio recorrido por su paso en el fotoreactor y por tanto un tiempo de residencia o tiempo efectivo de contacto con el catalizador y de tratamiento con la energía solar. Es por ello, que todas las partículas del fármaco no estarán en contacto con el catalizador ni con la radiación al mismo tiempo.

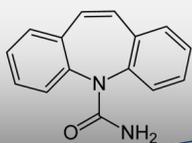
El tiempo de residencia se calculó con la siguiente expresión:

$$Q = \frac{V}{t} \text{ (Fórmula 1)}$$

$$Vr = (\Pi) (r^2)(a) \text{ (Fórmula 2)}$$

DONDE	SIGNIFICADO
V	Volumen, L.
t	Tiempo, seg.
π	3.1416
r	Radio interno de reactor, cm ² .
a	Longitud del tubo, cm.





5.7 Cálculo del tiempo de retención para obtener las muestras fotodegradadas

Para obtener las muestras fotodegradadas, se hicieron cálculos para determinar el tiempo de residencia hidráulico, es decir; desde que el compuesto carbamazepina con una concentración inicial (X) interactuó con el semiconductor TiO_2 en el reactor cilindro parabólico compuesto, hasta la salida del mismo.

1.- Inicialmente se midió la longitud de uno de los tubos del fotoreactor CPC.

$$L_t = 103 \text{ cm} = 1.03 \text{ m}$$

L_t = longitud de los tubos

2.- Posteriormente se determinó el diámetro de uno de los tubos de vidrio de los 4 que conforman el reactor CPC.

$$D_i = 46 \text{ mm} = 0.046 \text{ m} \quad D = \text{Diámetro interno}$$

3.- Considerando el diseño de los 4 tubos de vidrio que conforman el reactor CPC como un cilindro, se calculó el volumen con la siguiente fórmula.

$$V_{\text{cilindro}} = A_{\text{cilindro}} \cdot h = \pi \cdot r^2 \cdot a = 2 \cdot \pi \cdot r \cdot L$$

Donde

$$A_{\text{cilindro}} = \text{Área del cilindro, } a = \text{longitud del tubo, } \pi = 3.1416, r = \text{radio.}$$

4.- En seguida, se procedió a calcular el volumen de un tubo que conforma el reactor utilizando los valores arriba descritos

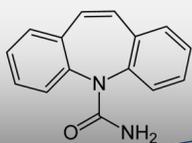
$$V_M = (3.1416) \cdot (0.023 \text{ m})^2 \cdot (1.03 \text{ m})$$

$$V_M = 0.001711 \text{ m}^3$$

5.- El volumen arriba calculado se multiplica por 4 ya que el reactor está integrado por 4 tubos de vidrio.

$$V_M = 0.001711 \text{ m}^3 \cdot (4) = 0.006844 \text{ m}^3 = 6.847 \text{ L}$$





5.- Finalmente, para determinar el tiempo se utilizó la siguiente fórmula:

$$Q = V/t \text{ despejando } t = V/Q$$

$$t_M = (6.847 \text{ L}) / (0.15 \text{ L/seg}) = 45.64 \text{ seg.}$$

Donde: Q= flujo, V_M = Volumen muestra de los 4 tubos, t_M = tiempo de residencia en los 4 tubos.

5.8 Medición de la radiación en el proceso de degradación

La degradación de carbamazepina con fotocátalisis solar se llevó a cabo tratando de minimizar los cambios momentáneos de energía incidente, debidos a hora del día y época del año. La comparación de resultados se hizo usando la energía incidente acumulada que se calcula con base en las mediciones instantáneas realizadas durante la experimentación (Cerdeira, 2007) y al tiempo de retención.

Durante los experimentos, la radiación ultravioleta se determinó por medio de las mediciones registradas en la instalación meteorológica del IMTA en la **Figura 15** se muestra el esquema del panel fotovoltaico que capta la radiación solar (la radiación UV corresponde a la longitud con un intervalo de 290 a 400 nm) estos datos son tomados en intervalos de diez minutos. Asimismo, se determinó la energía acumulada con la siguiente expresión:

$$Q_n = \frac{Q_{n-1} + \Delta t \times G_n \times A_c}{V_r} \text{ (Fórmula 3)}$$

Donde:

Q_n : Energía acumulada, kJ/L;

Q_{n-1} : Energía acumulada en el tiempo anterior, kJ/L;

Δt : Diferencial del tiempo en que se toma cada muestra;

G_n : Radiación UV medida en la instalación meteorológica a cada momento del experimento, W/m²;

A : Área de colección solar, m²;

V_r : Volumen total de agua del sistema, m³.



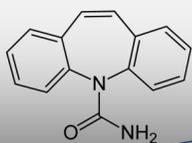


Figura 15 Panel fotovoltaico de la Instalación Meteorológica del IMTA.

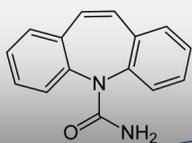
5.9 Estudio de degradación de carbamazepina en el Fotoreactor

Con el fin de determinar el comportamiento de degradación del fármaco CBZ, se estudió la variación de la concentración de dicho compuesto en función del tiempo para 4 diferentes concentraciones, las disoluciones de estudio se prepararon con estándar comercial de carbamazepina (sigma Aldrich), las concentraciones probadas fueron: 150, 500, 1000 y 2000 ng/L, en todos los casos se emplearon 20 L de muestra. Esta solución fue empleada como influente que alimentó al fotorreactor. La concentración del catalizador TiO_2 fue de 525 mg/L. Se tomaron muestras cada 10 minutos hasta obtener un tiempo de exposición solar de 1 y 3 horas. Enseguida, se realizó la técnica de Elisa para determinar la concentración residual del antiepiléptico después de haber recibido tratamiento en el fotorreactor con el catalizador TiO_2 .

5.10 Remoción de carbamazepina mediante fotólisis

La fotólisis es la descomposición de una sustancia debido al efecto de la luz. Por tal razón, en este experimento no se utilizó el catalizador dióxido de titanio. Es decir, de los 4 reactores tubulares que conforman el reactor cilindro parabólico compuesto (CPC) se quitó la varilla donde estaban sujetos los anillos que contenían el catalizador TiO_2 . Esto con el fin de evaluar únicamente el efecto de la radiación UV al proceso de remoción del





antiepiléptico. Se tomaron muestras cada 30 minutos hasta obtener un tiempo de exposición solar de 3 horas. Enseguida, se realizó la técnica de Elisa para determinar la concentración residual del fármaco después de haber recibido tratamiento en el fotorreactor empleando únicamente luz del sol.

5.11 Adsorción de carbamazepina en el catalizador TiO_2

Para evaluar la adsorción del antiepiléptico carbamazepina en la interface del catalizador (TiO_2), se realizó un tratamiento con el catalizador óxido de titanio al interactuar con la molécula de carbamazepina con una concentración de 500 ng/L. Es importante mencionar que en este experimento no recibió tratamiento con radiación UV (este experimento se llevó a cabo en la oscuridad). Donde se tomaron muestras cada 30 minutos hasta obtener un tiempo de exposición solar de 3 horas. Posteriormente, se llevó a cabo la técnica de Elisa para cuantificar la concentración residual de carbamazepina en el agua.

5.12 Determinación inmunológica de carbamazepina

Se efectuó mediante la determinación inmunológica ELISA. Es decir, el seguimiento del proceso se hizo mediante la determinación de carbamazepina empleando el kit de Abraxis para la cuantificación de este fármaco.

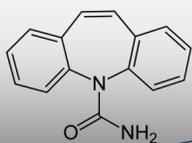
5.12.1 Procedimiento de la Técnica Elisa (Abraxis) para la determinación de carbamazepina

1. En la **Figura 16** se muestra una imagen del Kit abraxi para evaluar la concentración de carbamazepina. Inicialmente, se agregan 50 μl de la solución diluyente, en este caso a los pocillos que se utilicen. (Se usa esta solución para diluir muestras con una concentración arriba de 2.5 ppb).



Figura 16 Kit Elisa para la determinación de la concentración de carbamazepina.





- Se adicionaron 75 μl de la solución estándar, control y muestras, cada uno en dos pocillos del plato (microtiter) observar la **Figura 17**, se recomienda que se usen duplicados o triplicados para la corroboración de resultados.

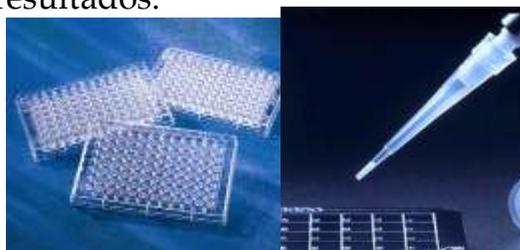
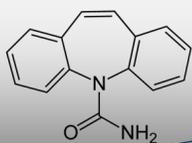


Figura 17 Adición de reactivos, muestras, estándares al Kit Elisa para la determinación de la concentración de carbamazepina.

En la **Tabla 14** se muestra como fueron colocados los estándares, reactivos y muestras problemas en la placa microtiter del Kit ELISA. En la fila A carril 1 y 2 corresponde al control o estándar 0, enseguida de la fila B a la G carril 1 y 2 están puestos los estándares 0.025, 0.050, 0.10, 0.25, 0.5, 2.5 ng/mL con los que se llevó a cabo la curva de calibración de esta técnica. Finalmente de la fila H y de A-E carril 3 y 4 se encuentran las muestras problemas denominadas como E-1, E-2, E-3, E-4, E-5 y E-6 dependiendo del tiempo de exposición solar sometido y con las que se evaluó para determinar la concentración después de que recibieron tratamiento mediante fotocátalisis heterogénea con TiO_2 .

Tabla 14 Configuración de los controles, estándares y muestras problemas en el microtiter ELISA.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
A	C	C	E-2	E-2				B				
B	S1	S1	E-3	E-3				B				
C	S2	S2	E-4	E-4				B				
D	S3	S3	E-5	E-5				B				
E	S4	S4	E-6	E-6				B				
F	S5	S5						B				
G	S6	S6						B				
H	E-1	E-1						B				



Donde	Significado
C	Representa el control o estándar 0
S1-S6	Son los estándares 1 al 6 respectivamente
E1-E6	Es la muestra problema a cuantificar
B	Indica el blanco, en este caso es el agua desionizada

3. Enseguida se colocaron 50 μ l de la solución de enzima conjugada a todos los pocillos.

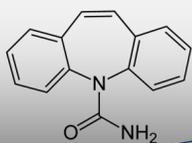
4. Posteriormente, se adicionaron 50 μ l de la solución de anticuerpo a todos los pocillos, se taparon con parafilm y se mezcló el contenido de forma circular aproximadamente 30 segundos y se dejó incubar 90 minutos a una temperatura de 4-8°C.

5. Transcurrido el tiempo, se vaciaron los pocillos de un solo golpe y se lavaron 4 veces con la solución buffer 1X. Se sacudió la placa con leves golpecitos en un papel.

6. Posteriormente, se añadieron 100 μ l de la solución de color a todos los pocillos (observar **Figura 18**), se taparon con parafilm, se agitaron suavemente por 30 segundos y se dejaron incubar por 30 minutos a temperatura ambiente. Finalmente, se cubrieron las muestras de la luz del sol.



Figura 18 Reacción de color para evaluar la concentración de CBZ en la solución.



7. Se añadieron 50 μ l de la solución de frenado a todos los pocillos en la misma secuencia en que se adicionó la solución sustrato/color.

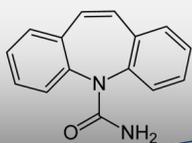


Figura 19 Reacción de frenado.

8. Por último se leyó la absorbancia de la placa que contenía los diferentes estándares y muestras problemas con la ayuda de un lector de placas de ELISA a 450 nm, 15 minutos después de finalizada la reacción de frenado.



Figura 20 Detector de ELISA.

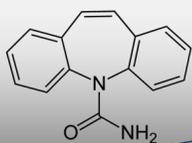


5.13 Degradación de muestras de carbamazepina en agua sintética

La concentración de carbamazepina en las muestras sometidas a tratamiento con fotólisis, estudios de adsorción sólo con el catalizador TiO_2 , y fotocatalisis heterogénea con TiO_2 fueron cuantificadas utilizando el Kit Abraxis (Elisa competitivo directo). La reacción que se lleva a cabo en este método, se basa en el uso de antígenos o anticuerpos marcados con una enzima, de forma que los conjugados resultantes tengan actividad tanto inmunológica como enzimática. Al estar uno de los componentes (antígeno o anticuerpo) marcado con una enzima e insolubilizado sobre un soporte (inmunoadsorbente) la reacción antígeno-anticuerpo quedará inmovilizada y, por tanto, será fácilmente revelada mediante la adición de un sustrato específico que al actuar la enzima producirá un color observable a simple vista o cuantificable mediante el uso de un detector de ELISA.

En el siguiente capítulo se detallan los resultados obtenidos del porcentaje de remoción al variar únicamente la concentración inicial de carbamazepina.





6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 Curva de calibración para cuantificar la concentración de carbamazepina

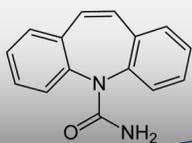
Con el fin de cuantificar la degradación de las muestras que contenían el antiepiléptico carbamazepina y que recibieron tratamiento usando fotocatalisis heterogénea con dióxido de titanio (FH/TiO₂) a diferentes tiempos, se elaboró la curva de calibración para carbamazepina a diferentes concentraciones, se usaron los estándares incluidos en el Kit abraxix ELISA para la detección de carbamazepina. La **Tabla 15** muestra los estándares empleados y su respectiva concentración.

Tabla 15 Diferentes estándares y su concentración para la cuantificación de carbamazepina.

Estándar	Concentración ng/L
0	0
1	25
2	50
3	100
4	250
5	500
6	2500

Para la construcción de la curva de calibración primero se determinó el valor de la absorbancia principal de cada uno de los estándares y después se calculó el valor %B/Bo. Esto, se hizo al dividir la absorbancia de cada estándar (B) entre la absorbancia del estándar 0 o control (Bo). Y, se construyó la curva de calibración de acuerdo al procedimiento indicado en el capítulo de metodología. El eje vertical corresponde al valor %B/Bo (Bo es el control o estándar 0 y B corresponde a cada estándar del 1 al 6 ver **Tabla 15**) para cada uno de los estándares, mientras el eje horizontal es el logaritmo de la concentración de cada estándar.





En la **Figura 21** se muestra la curva de calibración de las diferentes concentraciones de los estándares, donde se observa que al ir incrementado la concentración de cada estándar la relación B/B_0 disminuye, lo que significa que el color desarrollado es inversamente proporcional a la concentración, es decir; a menor color mayor concentración y viceversa.

En seguida en la **Figura 22** se observa la repetibilidad de la curva de calibración con lo que se demuestra que las mediciones son confiables y repetitivas al llevar a cabo la técnica de Elisa para la cuantificación del fármaco CBZ.

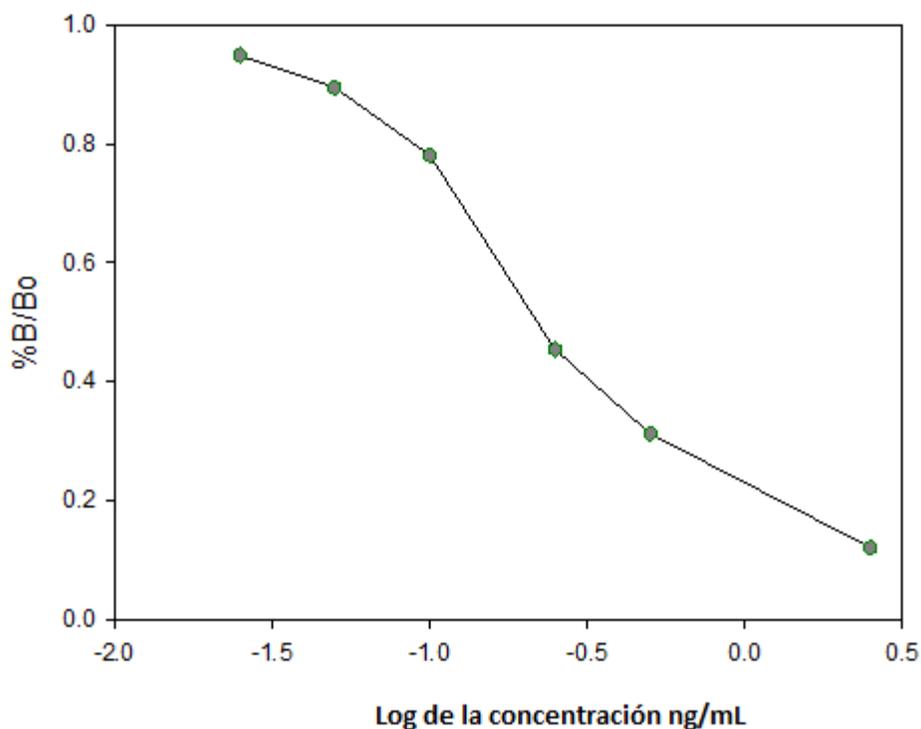


Figura 21 Curva inicial de calibración para la cuantificación de carbamazepina.

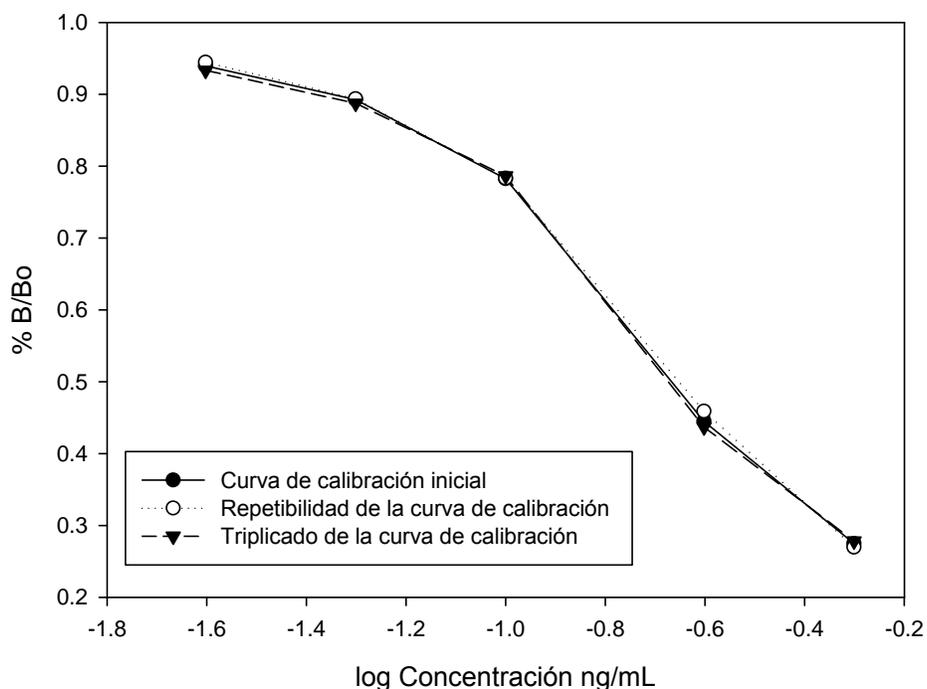
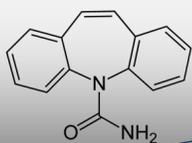


Figura 22 Repetibilidad de la curva de calibración para la cuantificación de carbamazepina.

6.2 Degradación por fotólisis

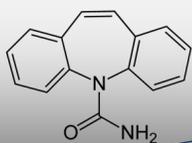
El proceso de fotólisis representa no sólo una contribución a la degradación fotocatalítica, si no también una alternativa como proceso de descomposición.

Por tanto, este estudio consistió en evaluar el efecto que tiene la luz UV por si sola en la degradación del fármaco carbamazepina durante 3 horas de exposición solar. Para este estudio se utilizó únicamente una disolución de carbamazepina, la concentración inicial del antiepiléptico fue de 500 ng/L.

Acerca de las curvas de degradación, la forma normal de obtener una curva de degradación es registrar la remoción o disminución del contaminante, ya sea en ng/L o de manera porcentual en función del tiempo.

La **Figura 23** presenta el resultado obtenido en el proceso de degradación puramente fotolítica del agente contaminante, es decir, en ausencia de catalizador y sólo en presencia de radiación electromagnética (luz solar). En la gráfica se observa una degradación de sólo 8% después de 3 horas de exposición solar. Esta aportación se atribuye a la fotólisis del agua $\text{H}_2\text{O} + h\nu \rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2 + \cdot\text{OH}$, siendo los radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) los que atacan a la





carbamazepina en la solución acuosa. Con los resultados de la curva en la **Figura 23**. Se demuestra que la luz UV por sí sola no logró degradar al fármaco CBZ de manera significativa.

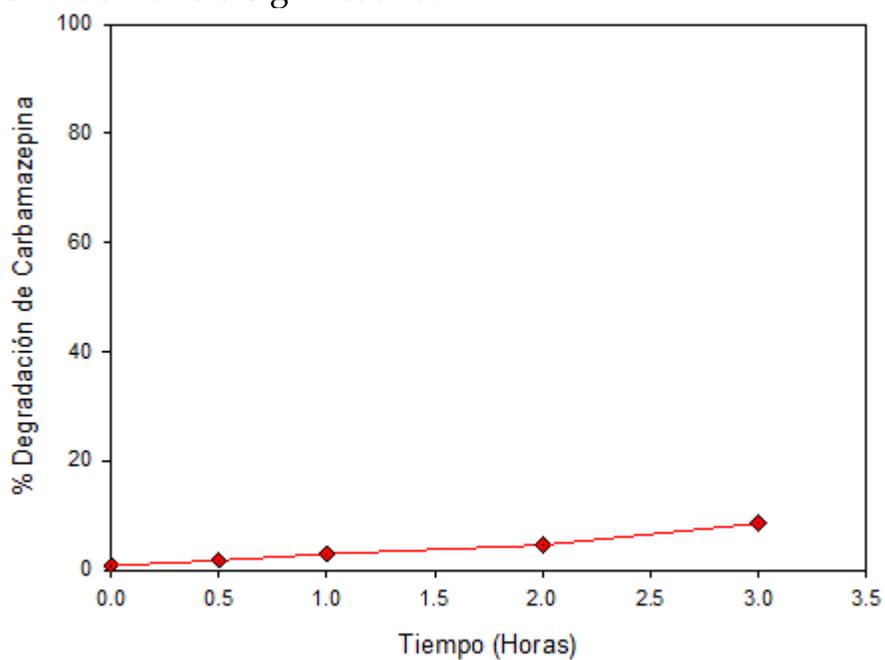


Figura 23 Degradación por fotólisis de carbamazepina durante 3 horas de radiación solar.

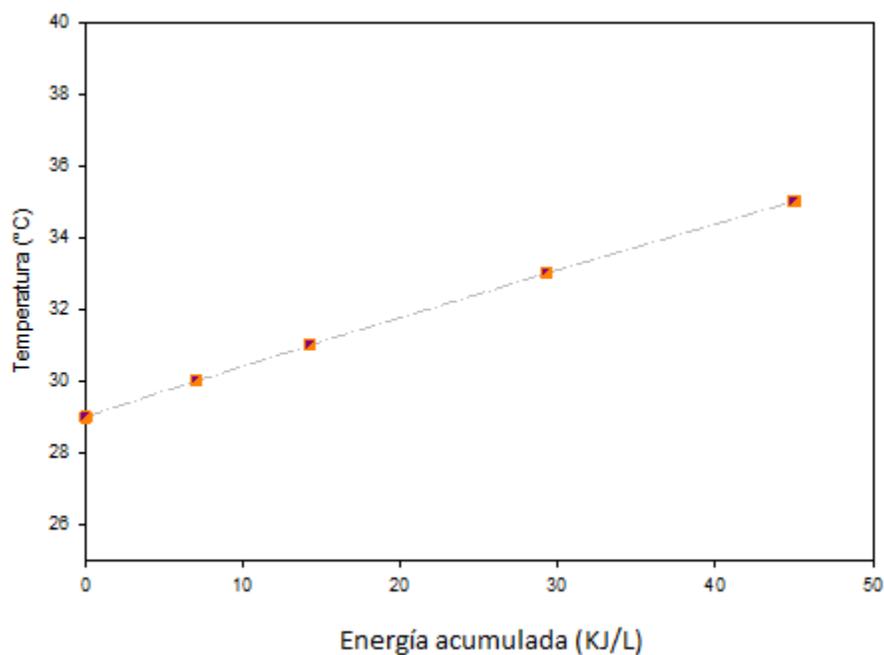


Figura 24 Temperatura del estudio de fotólisis en la degradación de carbamazepina durante 3 horas de radiación solar.



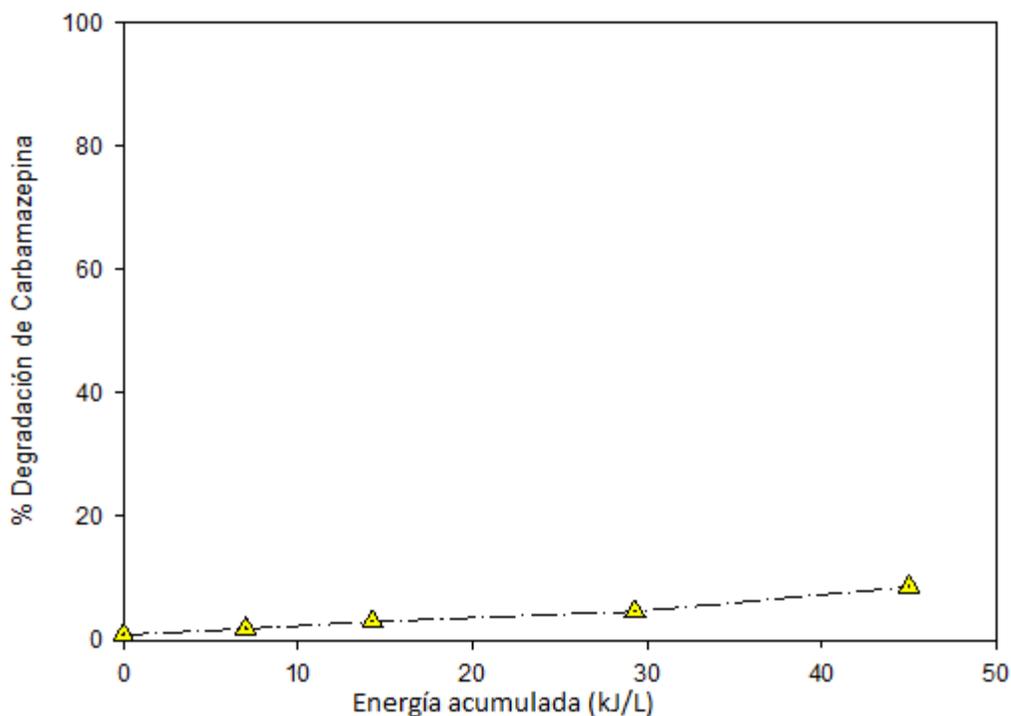
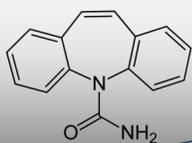


Figura 25 Remoción de carbamazepina en relación a la energía acumulada.

6.3 Efecto del catalizador sobre la concentración de carbamazepina en ausencia de luz solar

El objetivo de este experimento fue comprobar si existía adsorción del antiepiléptico carbamazepina en la interface del catalizador (TiO_2). Es decir, se quería demostrar la acción del catalizador óxido de titanio al interactuar con la molécula de carbamazepina, al no recibir tratamiento con radiación UV (este experimento se llevó a cabo en la oscuridad).

La **Figura 26** esquematiza el proceso de remoción de carbamazepina al operar el fotoreactor cilindro parabólico compuesto en ausencia de luz solar con concentraciones de catalizador (TiO_2) de 525 mg/L. En esta curva se puede apreciar que la disminución en la concentración del contaminante es casi nula ($\leq 2\%$) después de 3 horas de exposición solar. Se concluye que no existió degradación y que el cambio observado se debió a la adsorción por parte del catalizador que presentó poca tendencia a adherir al compuesto carbamazepina sobre su superficie.

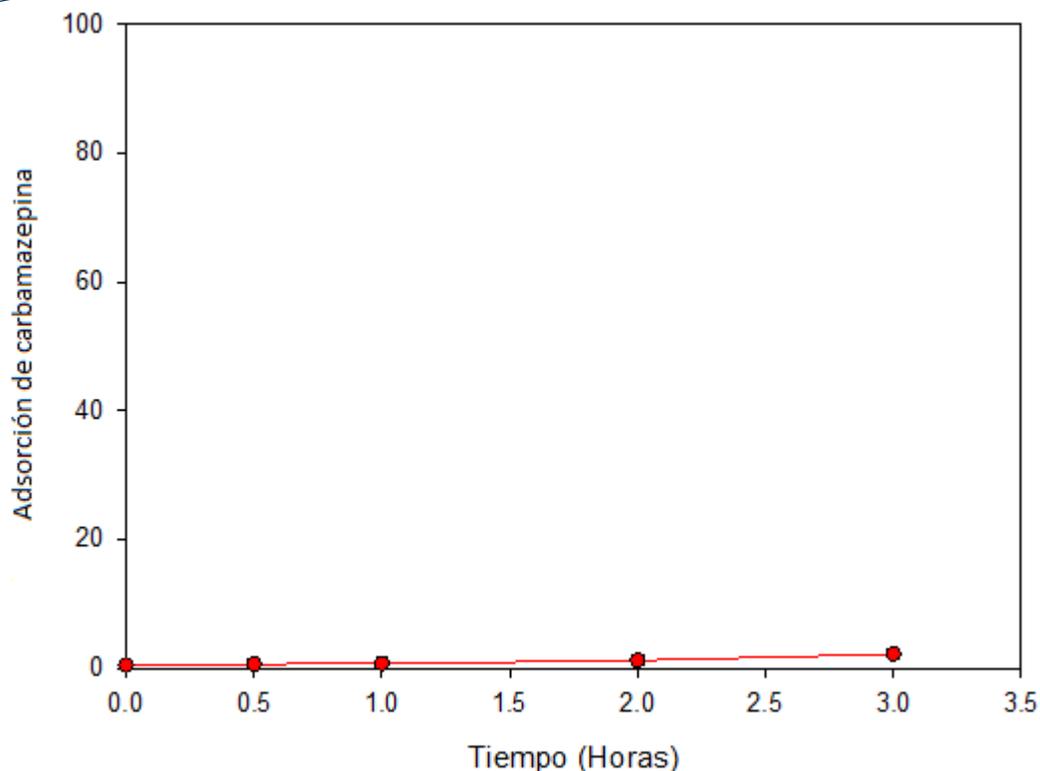
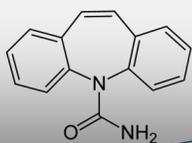


Figura 26. Comportamiento de adsorción en TiO_2 de carbamazepina con una concentración de 500 ng/L durante 3 horas sin tratamiento de radiación UV.

6.4 Degradación de carbamazepina en función del tiempo para cuatro concentraciones

Con el propósito de aumentar la remoción de carbamazepina en el modo de operación continuo se evaluaron tres diferentes concentraciones iniciales de carbamazepina en función del tiempo de exposición a la radiación solar.

6.4.1 Degradación de carbamazepina (2000 ng/L)

En la **Tabla 16** se pueden observar los valores de tiempo de exposición solar, pH, temperatura, radiación y energía acumulada de las muestras tomadas cada 10 minutos durante el tratamiento solar de agua sintética con el equipo autónomo. Para este caso, se acumuló una energía total de 13.89 kJ/L (ver **Figura 29**).



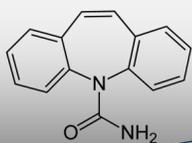


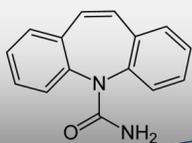
Tabla 16. Datos obtenidos en el experimento de degradación de 2000 ng/L de carbamazepina.

Muestra	Tiempo	pH	Temperatura. (°C)	Radiación UV (W/m ²)	Energía acumulada (kJ/L)	Remoción	[CBZ] ng/L
0	0	6.48	27	42.45	0	0	2000
1	10	6.57	28	41.4	2.56	9	1820
2	20	6.81	29	40.9	5.02	9.6	1808
3	30	6.95	30	39.75	7.4	12.8	1740
4	40	6.98	31	39.15	9.62	15.7	1686
5	50	6.92	32	38.15	11.79	17.2	1656
6	60	6.67	33	37.3	13.89	18.6	1628

En la **Figura 27** se observa que al tiempo 0 (tiempo que tarda todo el volumen de agua con CBZ en pasar por el reactor, este aproximadamente fue de 1 minuto) prácticamente no hubo remoción del antiepiléptico. Esto es debido, a que en este corto tiempo de exposición a la radiación solar no es suficiente para disminuir la concentración del fármaco. Conforme avanzó el tiempo de residencia hidráulico aumentó la degradación llegando hasta 19% al tiempo correspondiente de 1 hora. Sin embargo, esta disminución en la concentración (19%) de carbamazepina no se consideró lo suficientemente buena. Ya que, se esperaba que el método que se empleó (fotocatálisis heterogénea con TiO₂) pudiera tener mejores resultados, considerando su efectividad reportada en la degradación de contaminantes emergentes.

Para este caso la baja remoción de carbamazepina se atribuyó a dos factores: Uno pudo ser que no fue suficiente el tiempo de exposición solar para la degradación de una concentración de 2000 ng/L del fármaco. Y dos, tal vez la relación de concentraciones entre el catalizador y el fármaco fue baja y se requiera estudiar una concentración inferior a este tiempo de 1 hora de radiación para evaluar si el porcentaje de degradación del compuesto aumenta.





Por otra parte, la remoción de carbamazepina, el perfil de pH y temperatura con respecto a la energía acumulada en el reactor solar, se muestran en las **Figuras 27 y 28** respectivamente. Donde se puede ver que la reducción en la concentración de 2000 ng/L de carbamazepina llegó 19% (es decir, llegó a una concentración final de 1600 ng/L). Para una energía acumulada de 13.89 kJ/L, energía que no fue suficiente para disminuir de manera importante la concentración de la CBZ en agua.

La temperatura se elevó durante la exposición solar de 27°C a 33°C (**Figura 28**). Mientras que el perfil de pH aumentó ligeramente (0.5 unidades) durante el transcurso del tratamiento de fotocátalisis heterogénea con TiO₂.

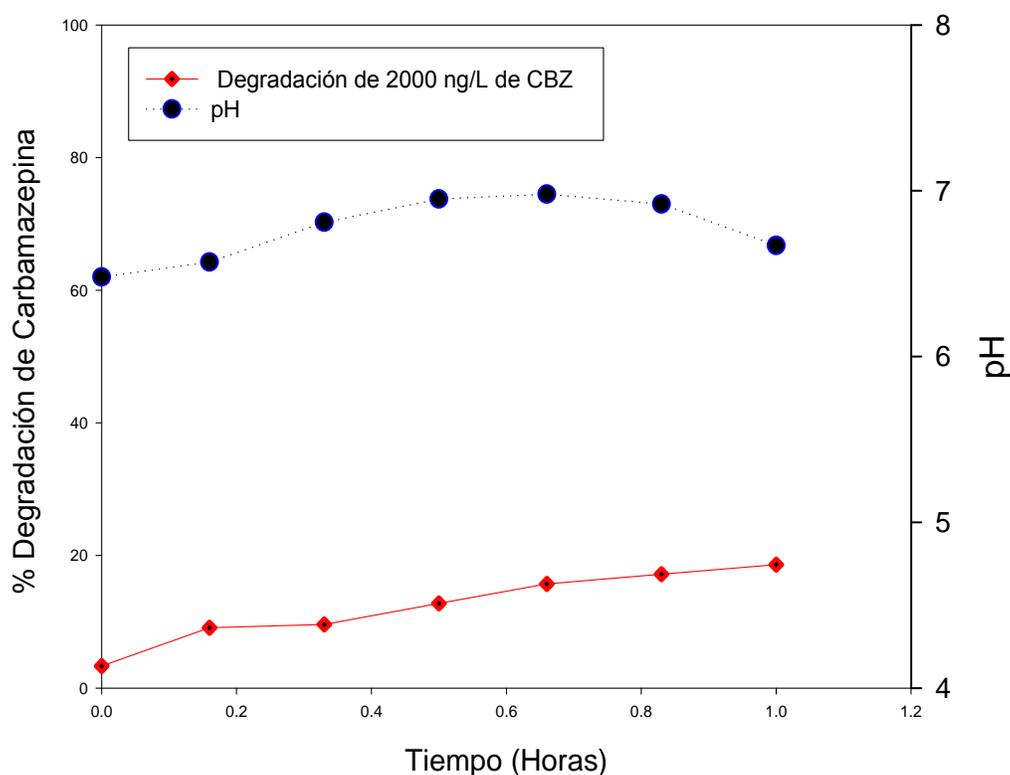


Figura 27 pH y comportamiento de concentración de 2000 ng/L de carbamazepina respecto al tiempo de exposición solar.

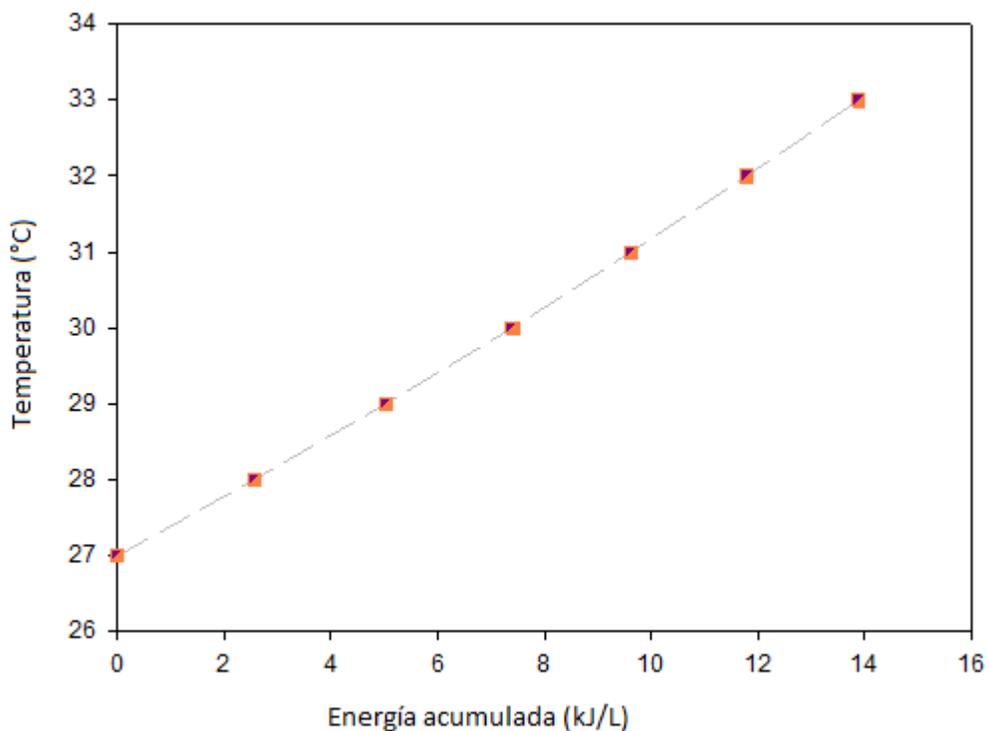
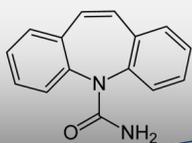


Figura 28 Comportamiento de la temperatura de una muestra de carbamazepina en agua con una concentración de 2000 ng/L.

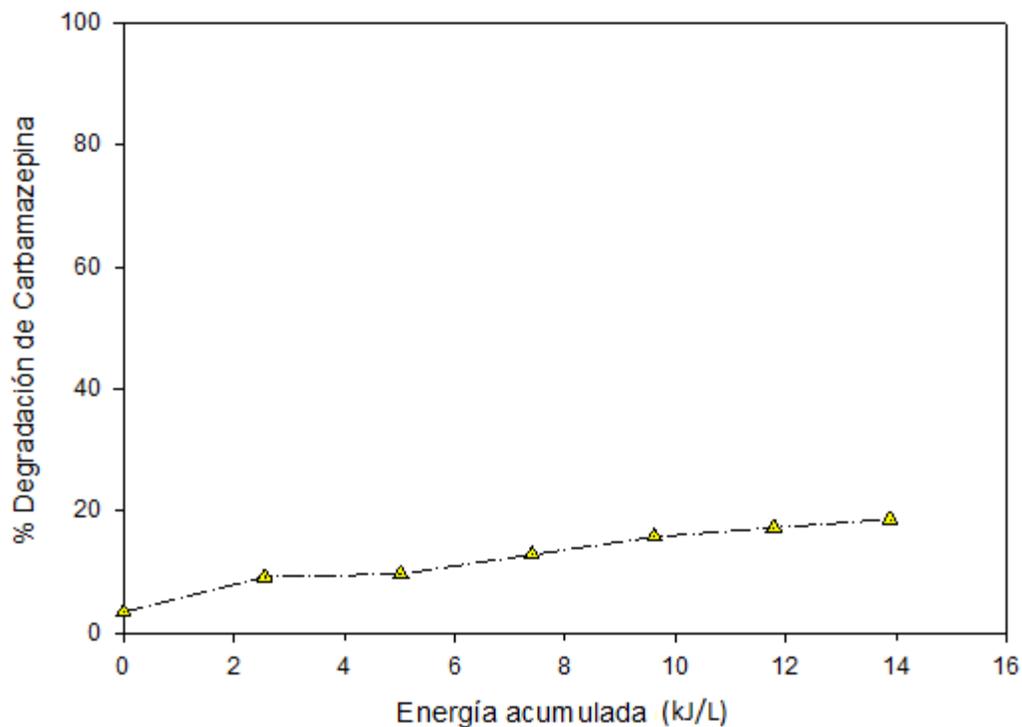
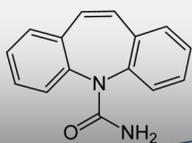


Figura 29 Porcentaje (%) de remoción de 2000 ng/L de carbamazepina en relación a la energía acumulada.



6.4.2 Degradación de carbamazepina (1000 ng/L)

Debido al bajo porcentaje de degradación del antiepiléptico carbamazepina en el experimento anterior. Se decidió trabajar con una concentración inferior, se probó la concentración de 1000 ng/L de CBZ. Cabe mencionar que la cantidad de catalizador (525 mg/l de TiO_2), volumen de trabajo (20 L) y tiempo de radiación solar no fueron variados.

En la **Tabla 17** se muestran los datos obtenidos de tiempo de exposición solar, pH, temperatura, radiación (datos tomados de la estación meteorológica del IMTA) y energía acumulada de las alícuotas tomadas cada 10 minutos durante la degradación del antiépiléptico CBZ en agua usando el reactor cilindro parabólico compuesto.

Tabla 17. Datos obtenidos en el experimento de degradación de 1000 ng/L de carbamazepina.

Muestra	Tiempo	pH	Temperatura (°C)	Radiación UV (W/m^2)	Energía acumulada. (kJ/L)	Remoción	[CBZ] ng/L
0	0	5.32	22	30.35	0	0	1000
1	10	5.49	23	31.65	1.88	23.5	765
2	20	5.67	26	33.8	4.15	25	750
3	30	5.76	33	34.15	6.36	38.7	613
4	40	5.87	35	35.55	8.74	38.9	611
5	50	5.99	36	36.8	11.38	39.9	600
6	60	5.64	38	38.1	14.19	46	540

Los valores de temperatura y energía fueron menores (**ver Tabla 16**) con respecto a los mismos parámetros evaluados (**Tabla 17**) en el experimento de degradación de 2000 ng/L del antiépiléptico. También puede observarse en la **Figura 30 y 32** que la remoción del compuesto carbamazepina se mantuvo la curva en ascenso hasta el final del tratamiento con fotocátalisis (1 hora de exposición solar) logrando un 46% de degradación del producto de interés (carbamazepina).



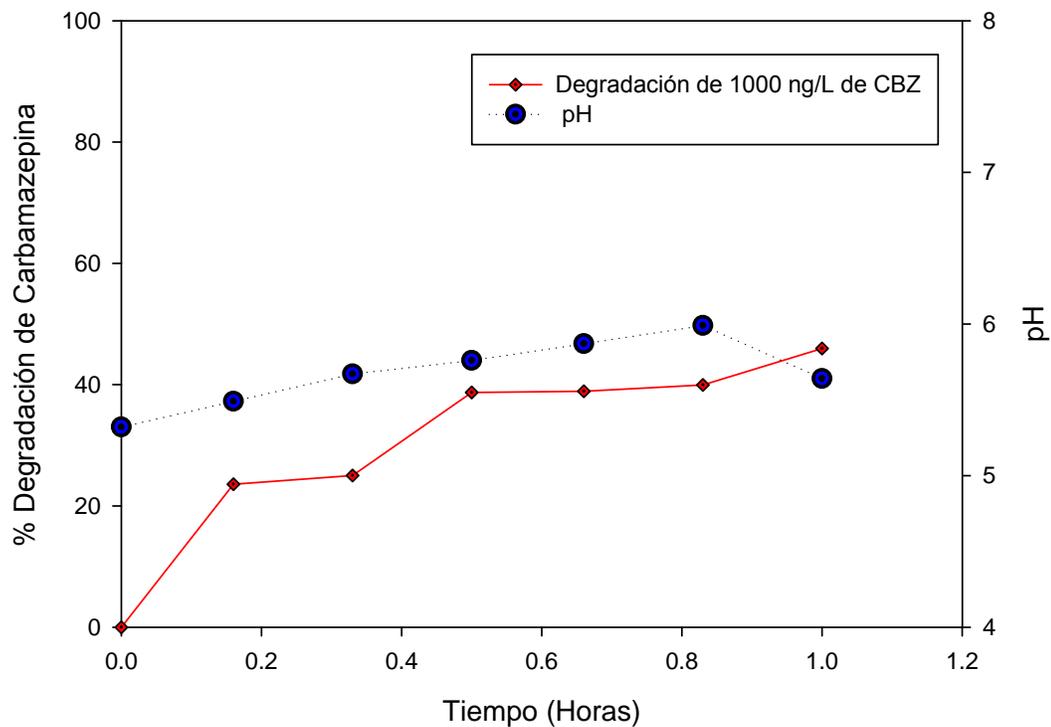
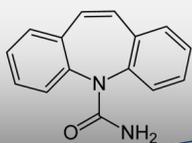


Figura 30 Porcentaje de remoción de 1000 ng/L de carbamazepina con respecto al tiempo de exposición solar.

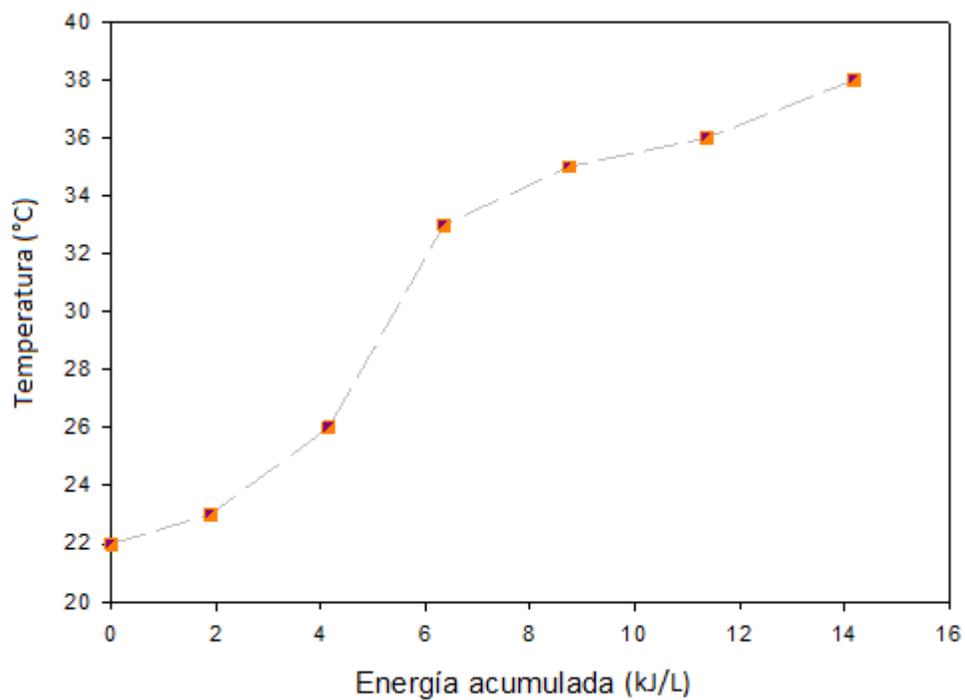


Figura 31 Temperatura de una muestra de carbamazepina con concentración de 1000 ng/L.

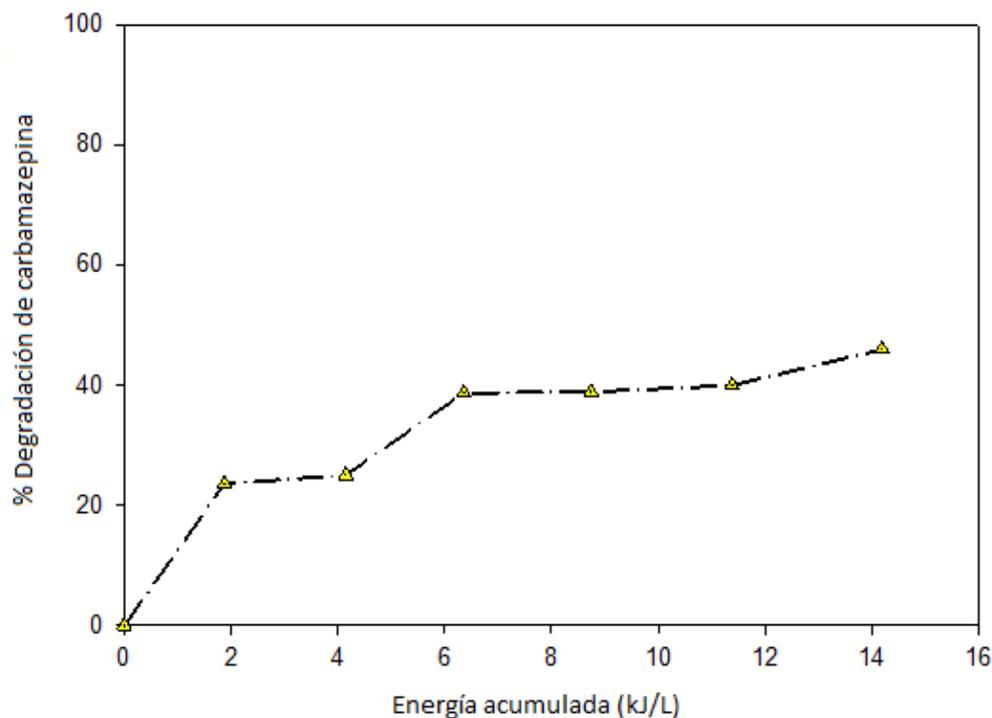
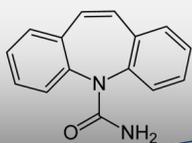


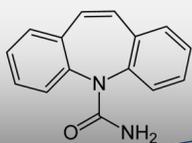
Figura 32 Degradación de 1000 ng/L de carbamazepina con relación a la energía acumulada en el reactor solar.

La temperatura (**Figura 31**) tuvo un aumento proporcional con el incremento de la energía acumulada en el sistema de reactor cilindro parabólico (FH/TiO₂). En cuanto al perfil de pH (**Figura 30**) se presentaron pequeñas variaciones en este parámetro explicándose probablemente por el empleo de agua libre de iones oscilando el valor de esta agua en un intervalo de pH 5-6.

6.4.3 Degradación de CBZ (500 ng/L) durante 1 hora de exposición solar

De los experimentos descritos anteriormente (usando una concentración de 2000 y 1000 ng/L de carbamazepina) se determinó que en ningún caso se logró un porcentaje de remoción lo suficientemente alto para llevar a cabo la degradación completa del compuesto emergente carbamazepina. Por tanto, se realizó un experimento más en donde se evaluó una concentración de 500 ng/L con objeto de determinar si se lograba obtener una mayor degradación del producto (CBZ), pero sin variar ninguna otra condición (cantidad de catalizador 525 mg/L de TiO₂, volumen de trabajo y tiempo de exposición solar).





En la **Tabla 18** se indican los datos obtenidos de tiempo de exposición solar, pH, temperatura, radiación (datos tomados de la estación meteorológica del IMTA) y energía acumulada de las muestras tomadas durante la degradación del antiepiléptico CBZ en agua usando el tratamiento con fotocátalisis heterogénea con TiO₂.

Tabla 18. Datos obtenidos en el experimento de degradación de 500 ng/L de carbamazepina.

Muestra	Tiempo	pH	Temperatura (°C)	Radiación UV (W/m ²)	Energía acumulada (kJ/L)	Remoción	[CBZ] ng/L
0	0	5.34	26	32.15	0	0	500
1	10	5.39	27	33.3	1.98	60.7	195
2	20	5.45	28	34.4	4.23	62	190
3	30	5.62	29	34.9	6.5	63	185
4	40	5.67	30	35.75	8.79	70	150
5	50	5.31	31	36.15	11.18	71	145
6	60	5.09	32	36.9	13.75	73	135

En la **Figura 33** se muestra la determinación en la disminución de la concentración de 500 ng/L de carbamazepina, conforme avanzó el tiempo de retención hidráulica la degradación del fármaco se incrementó. Alcanzando al final del tratamiento con TiO₂ una remoción del 74%. En general se obtuvieron buenos resultados de remoción en esta concentración del fármaco (500 ng/L). Sin embargo, no se alcanzó una remoción completa del producto contenido en el agua, considerando que la limitante en este estudio fue el tiempo de exposición solar.

La energía acumulada en el sistema de FH/TiO₂, comportamiento de la temperatura y pH se muestran en las **Figuras 33,34 y 35** respectivamente. La energía (kJ/L) y la temperatura se incrementaron conforme el tiempo de exposición solar. Mientras, que el pH de la solución disminuyó levemente de 5.34 a 5.09. Ambos comportamientos (Temperatura y pH) concuerda con lo reportado por Katcharaksa. (2008) quien menciona que la capacidad de degradación de carbamazepina en la solución depende del pH y la temperatura. Cuando el pH disminuye, aumenta la reactividad del TiO₂ ya que reacciona mejor a pH ácidos y con respecto a la temperatura señala que un incremento en este parámetro es directamente proporcional a una elevación en el porcentaje de remoción de carbamazepina.



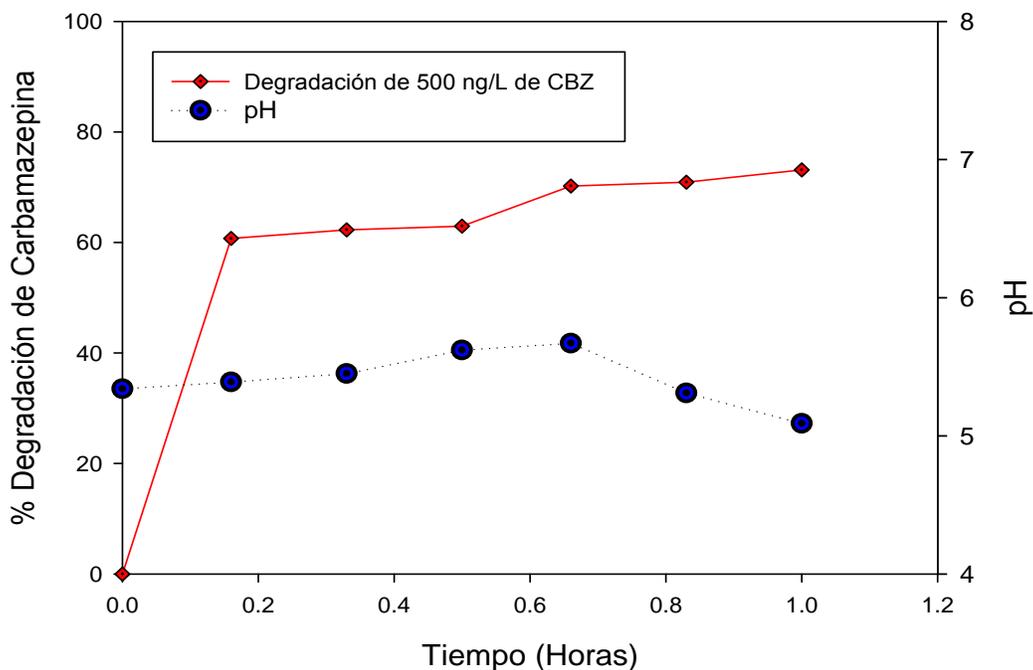
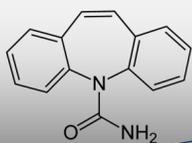


Figura 33 Degradación de una muestra de carbamazepina a una concentración de 500 ng/L expuesta a radiación solar durante 1 hora.

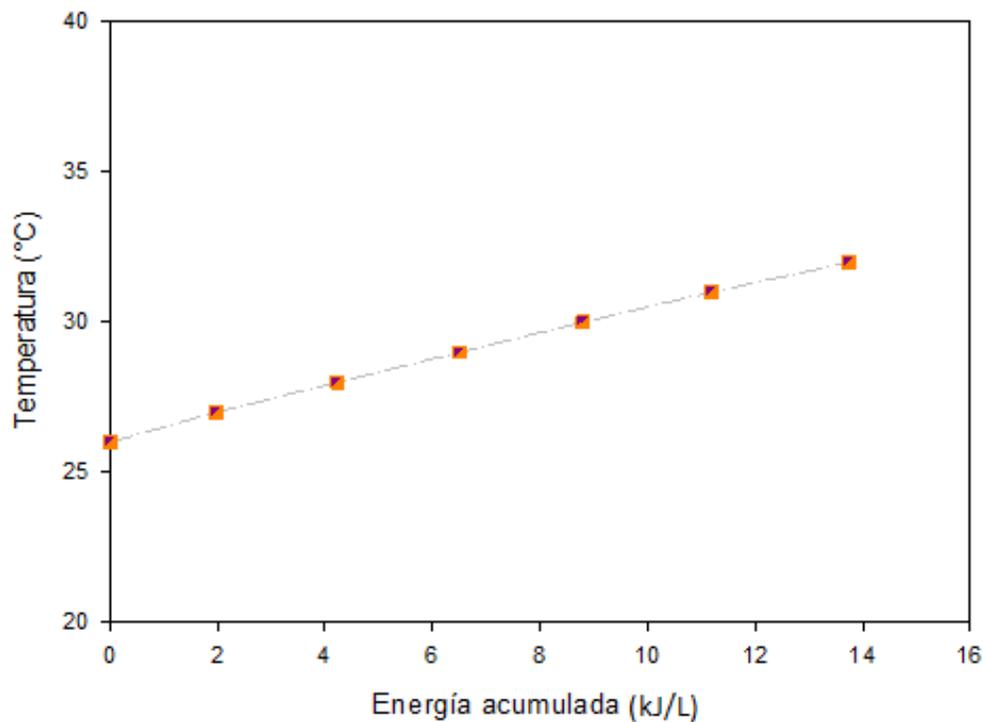


Figura 34 Comportamiento de Temperatura (°C) de una muestra de 500 ng/L de CBZ

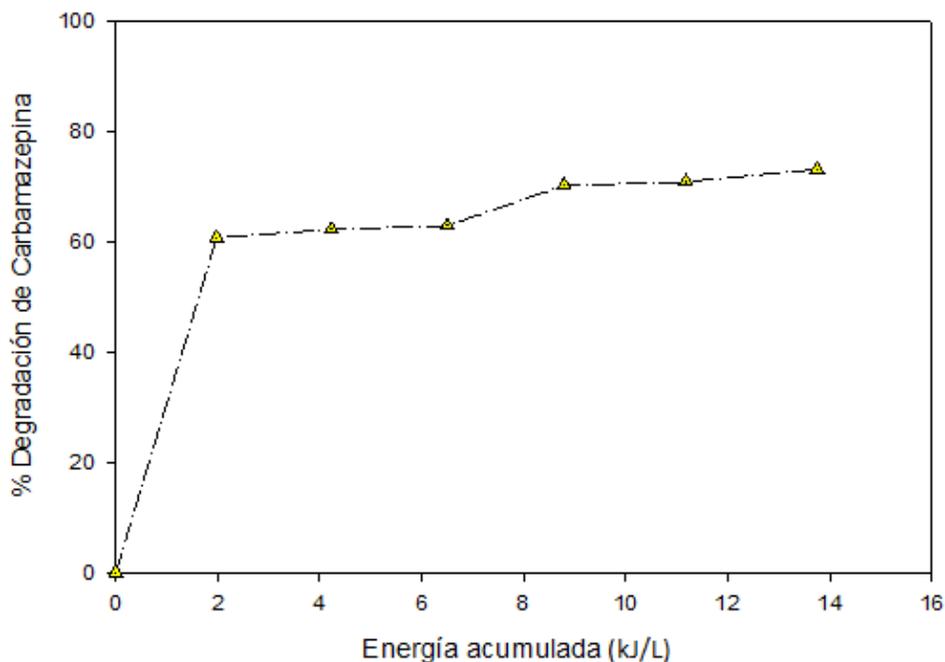
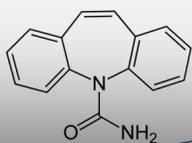


Figura 35 Porcentaje (%) de degradación de carbamazepina en relación a la energía acumulada.

6.4.4 Degradación de 500 ng/L de carbamazepina durante 3 horas de exposición solar

El objetivo del presente experimento fue degradar en su totalidad el fármaco carbamazepina al incrementar el tiempo de exposición solar a 3 horas. Se trabajó con la misma concentración inicial de 500 ng/L del experimento anterior (**ver experimento 6.4.3**) ya que se obtuvieron buenos porcentajes de remoción del fármaco y no se varió ninguna otra condición (cantidad de catalizador 525 mg de TiO_2 , volumen de trabajo de 20 L).

En la **Tabla 19** se muestran los valores de tiempo de exposición solar, pH, temperatura, radiación y energía acumulada de las muestras tomadas al tiempo 0, 0.5, 1, 2 y 3 horas. Durante la degradación del antiepiléptico CBZ en agua usando fotocatalisis heterogénea con TiO_2 .

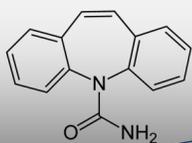


Tabla 19. Datos obtenidos en el experimento de degradación de 500 ng/L de carbamazepina durante 3 horas de tratamiento FH/TiO₂.

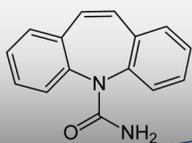
Muestra	Tiempo	pH	Temperatura (°C)	Radiación UV (W/m ²)	Energía acumulada (kJ/L)	Remoción (%)	[CBZ] remanente
0	0	6.93	23.5	34.95	0	0	500
1	30	6.65	27	36.05	6.71	71	145
2	60	6.47	30	37.3	13.89	83	90
3	120	6.29	32	39.15	29.17	90	50
4	180	6.05	32.5	40.9	45.72	97	15

El resultado obtenido de este experimento se muestra en la **Figura 36** donde se refleja que al tiempo de 30 minutos se obtuvo un 74% de remoción de carbamazepina. Es importante resaltar que la degradación del fármaco se incrementó a un mayor tiempo de exposición solar alcanzando hasta un 96% al término del tratamiento de FH/TiO₂, es decir después de 3 horas de irradiación.

En el experimento realizado con 500 ng/L de carbamazepina (1 hora de exposición solar) al tiempo de 30 minutos se tenía una remoción de 62% del compuesto, lo cual fue ligeramente inferior a la degradación del antiepiléptico CBZ en este experimento al mismo tiempo de residencia. Esto puede explicarse en base a la concentración ya que en la investigación pasada al tiempo de 30 minutos se tuvo 195 ng/L de concentración residual de CBZ y comparando el mismo parámetro, en este experimento se presentó un valor de 150 ng/L de concentración final. Debiéndose posiblemente a una energía acumulada ligeramente mayor para este experimento, por ello, el incremento en la descomposición de este fármaco. Cabe destacar que al final del tiempo de exposición solar de 3 horas el resultado que se obtuvo fue muy bueno, pues se logró 96% de remoción de carbamazepina al final del tratamiento con el catalizador TiO₂.

El perfil de temperatura se presenta en la **Figura 37**. Se observa que la temperatura se incrementa a una mayor energía acumulada en el sistema de tratamiento con fotocátalisis heterogénea.





Proceso de degradación fotocatalítica en función del pH

El comportamiento de las curvas en las **Figuras 36 y 39** presenta la misma tendencia: la prueba empieza con una ligera disminución en el pH a los 30 minutos y a partir de ese momento sufre un cambio drástico de pH pasando de 6.9 a 6 en valores de pH en los siguientes 120 minutos y a partir de ese momento el pH aumenta muy poco hasta alcanzar un valor final de 6 después de 180 minutos de exposición. Los resultados obtenidos de esta prueba nos dicen que la formación de los ácidos ocurre después de los 30 minutos de exposición al sol, es decir el incremento en temperatura (**Figura 37**) acelera la formación de los ácidos orgánicos. Con lo cual se concluye, que la disminución del pH por la generación de ácidos minerales, es una medida indirecta de la degradación del contaminante carbamazepina.

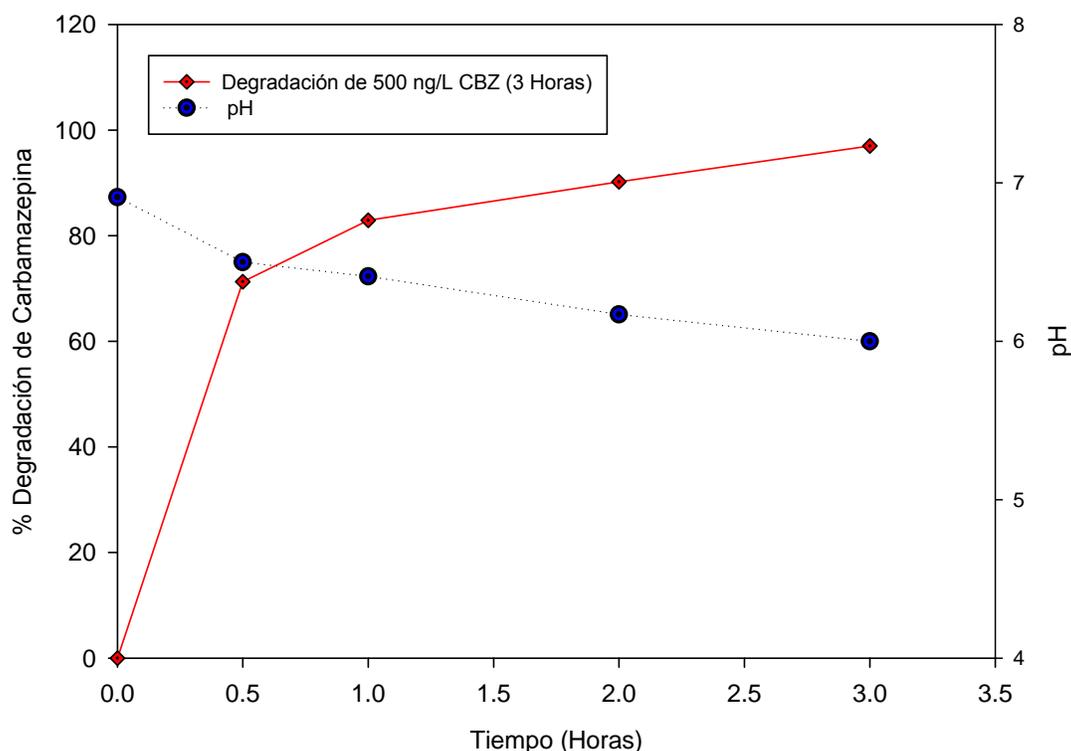


Figura 36 pH y degradación de carbamazepina en agua a una concentración de 500 ng/L expuesta a 3 horas de radiación solar.



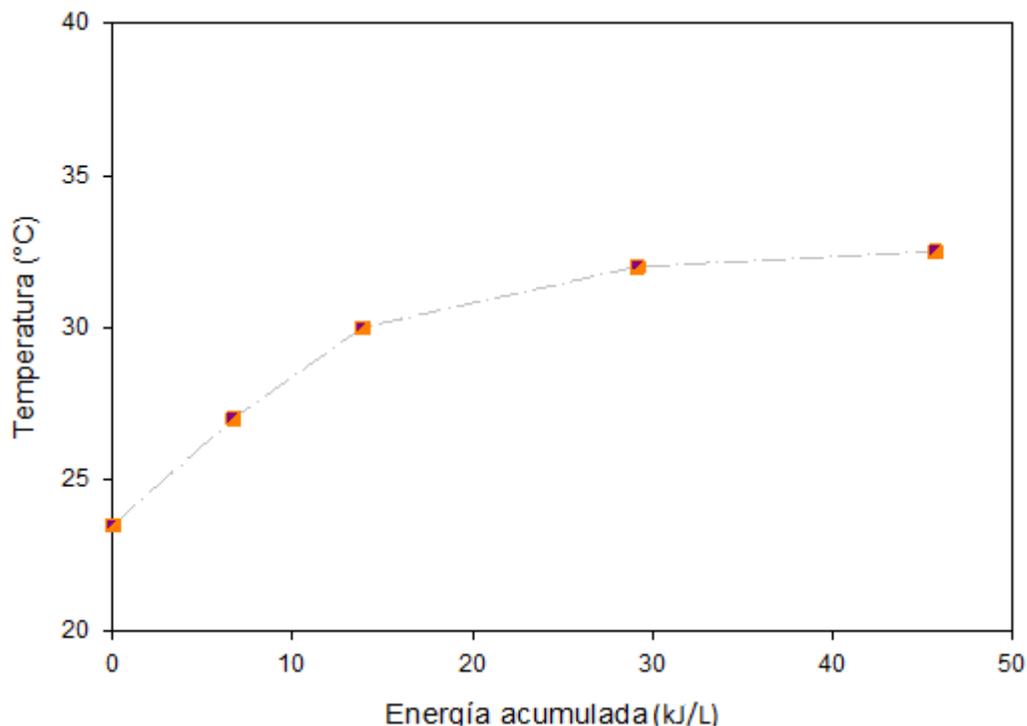
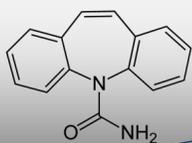


Figura 37 Temperatura (°C) en muestra de agua con una concentración de 500 ng/L de carbamazepina durante 3 horas de radiación solar.

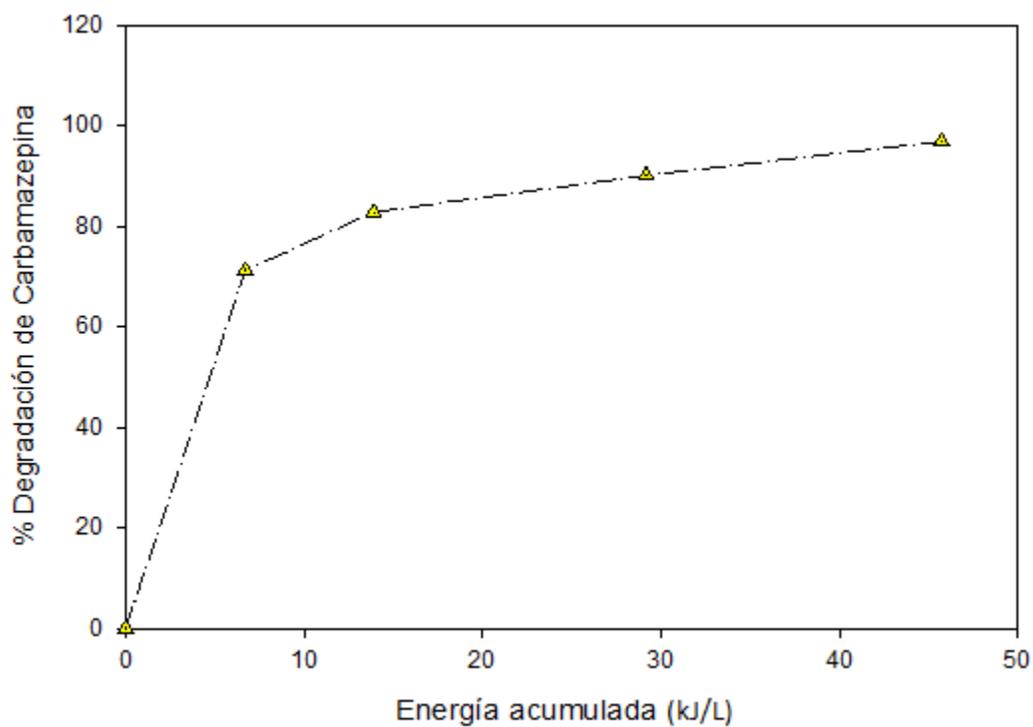
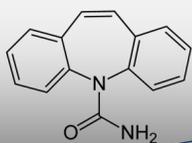


Figura 38 Comportamiento de degradación de 500 ng/L de carbamazepina en función de la energía acumulada en el sistema de FH/TiO₂



6.4.5 Degradación de carbamazepina (150 ng/L)

Se analizó una menor concentración de 150 ng/L de carbamazepina para establecer el porcentaje de degradación en el tratamiento de fotocátalisis heterogénea con el catalizador TiO₂. se ha determinado que el agua proveniente de la fuente de abastecimiento denominado "Manantial Cerro Colorado" tiene aproximadamente una concentración de 25 ng/L de carbamazepina. Y, la cual se planea tratar para remover este contaminante mediante sistemas de membranas de osmosis inversa y que originó este estudio a fin de eliminar los compuestos tóxicos concentrados en el rechazo. De lo anterior surge el interés en investigar menores concentraciones del fármaco ya que se supone tienen similar o igual comportamiento de degradación.

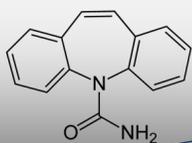
La **Tabla 20** muestra los valores de pH, temperatura, radiación y energía acumulada de las muestras tomadas al tiempo de residencia de 0, 0.5, 1, 2 y 3 horas. Durante la remoción del antiepiléptico carbamazepina en agua usando el proceso de FH/TiO₂.

Tabla 20. Datos obtenidos en el experimento de degradación de 150 ng/L de carbamazepina durante 3 horas de tratamiento FH/TiO₂.

Muestra	Tiempo de Residencia (Minutos)	pH	Temperatura (°C)	Radiación UV (W/m ²)	Energía acumulada (kJ/L)	Remoción (%)	[CBZ] remanente
0	0	5.59	23	31.6	0	0	150
1	30	5.57	25	32.65	7	81	27
2	60	4.98	26	33.55	12.5	86	21
3	120	4.87	33	34.4	25.6	88	18
4	180	5.14	35	35.2	39.35	100	0

En la **Figura 39** se muestra la remoción de carbamazepina donde se indica que al tiempo de 30 minutos se obtuvo un 81% de reducción en la concentración de carbamazepina. Cabe mencionar que con esta concentración de 150 ng/L y con una energía acumulada de 39.3 (ver **Figura 41**) a las 3 horas de tratamiento con fotocátalisis/TiO₂ se obtuvo el mejor resultado de degradación del fármaco logrando finalmente el 100% de remoción del compuesto CBZ con esta tecnología y bajo estas condiciones.





El pH y la temperatura (Figuras 39 y 40) al igual que en los experimentos 6.4.3 y 6.4.4 presentaron un comportamiento similar. El pH descendió durante la degradación del fármaco CBZ. Sin embargo, la temperatura aumentó con un incremento en la energía acumulada en el reactor, debido a la exposición directa al sol.

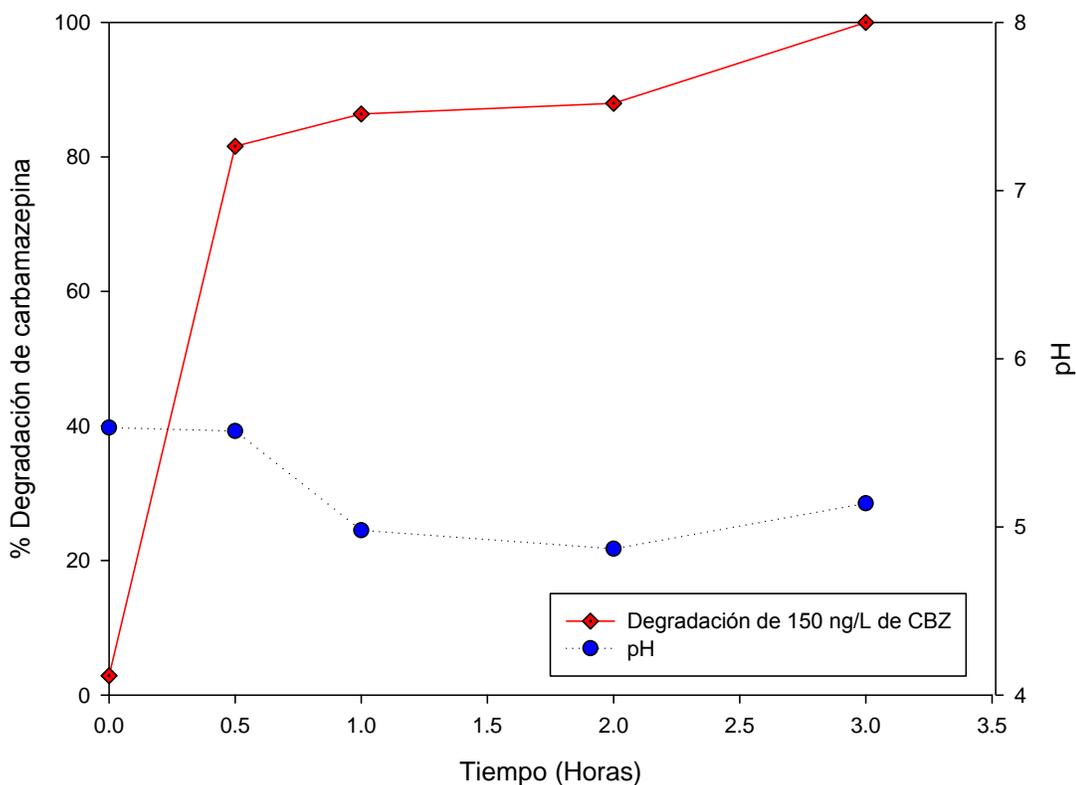


Figura 39 Degradación de CBZ en agua a una concentración de 150 ng/L expuesta a 3 horas de radiación solar.

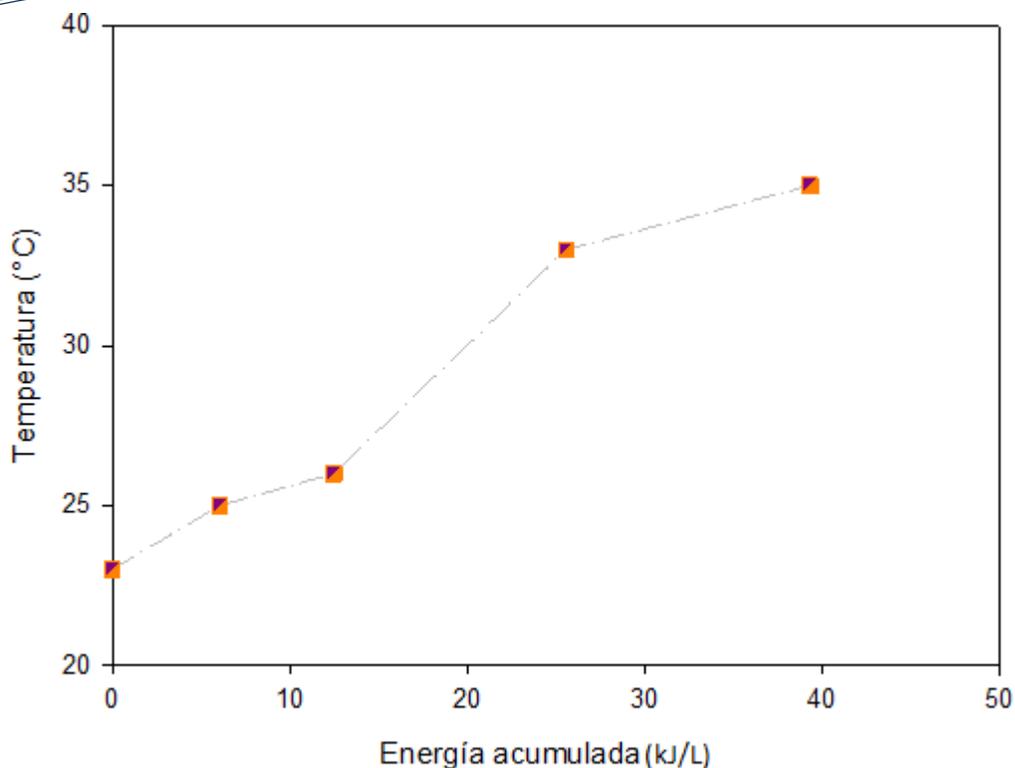
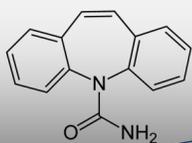


Figura 40 Temperatura (°C) con una concentración de 150 ng/L de carbamazepina durante 3 horas de radiación solar.

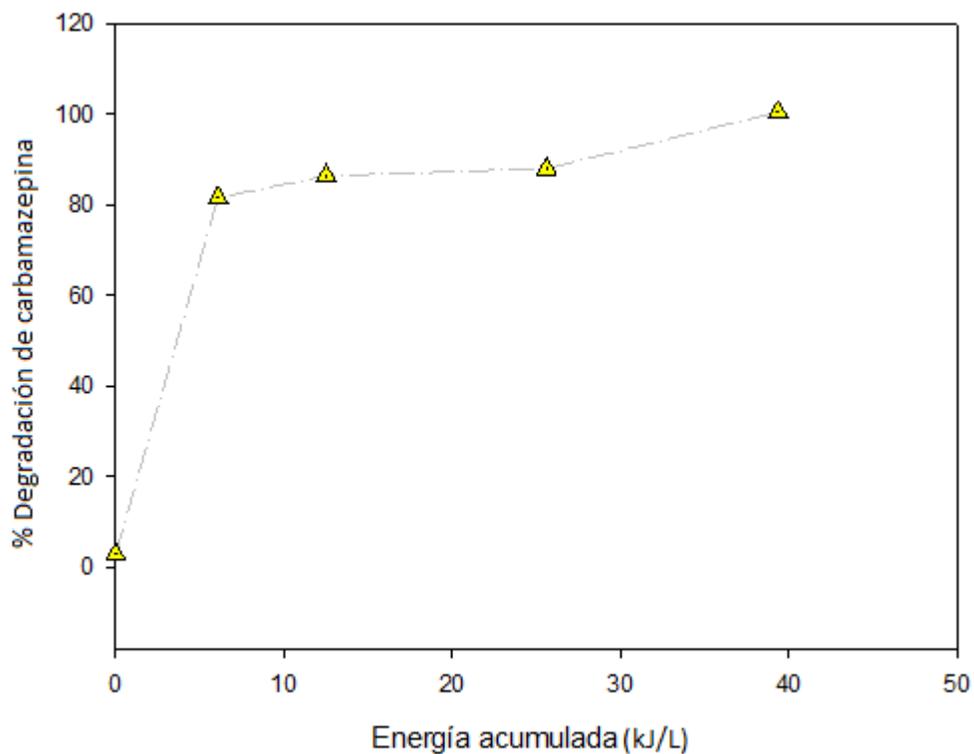
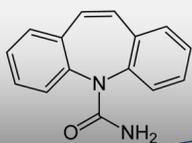


Figura 41 Remoción de la concentración de 150 ng/L de carbamazepina en base a la energía acumulada (kJ/L) durante 3 horas de radiación solar.



6.5 Análisis de resultados del diseño factorial 2²

El diseño experimental propuesto para evaluar la concentración de carbamazepina se presenta en las **Figuras 42-46**, donde se relaciona la cantidad removida del antiepiléptico con la energía acumulada en el sistema.

Se puede observar en la **Figura 42** que la mayor cantidad removida del antiepiléptico fue a las 3 horas de exposición solar alcanzando una remoción de 83% con una energía acumulada de 34 kJ/L. Comparando este resultado con el obtenido al mismo tiempo y con la misma concentración inicial (250 ng/L) de carbamazepina pero con diferente valor de pH se observa que a pH 7 (**ver Figura 43**), se obtiene una mejor remoción de 91% al mismo tiempo de exposición. Esto puede atribuirse a que hay una mayor energía acumulada (39.3 kJ/L) en el sistema favoreciendo de manera significativa la remoción del fármaco.

En la **Figura 44** se muestra que con una concentración inicial de carbamazepina de 375 ng/L a pH 6, se obtuvo al término del tratamiento con fotocatalisis heterogénea, una remoción de 86%. Cabe mencionar que no fue una energía acumulada suficiente (35 kJ/L), para degradar completamente esta concentración inicial del fármaco.

Asimismo, analizando los resultados obtenidos en las **Figura 45 y 46** se observa que la misma concentración inicial (500 ng/L) de carbamazepina, al mismo tiempo de exposición, pero diferente valor de pH inicial. En el experimento pH 5 se tuvo una remoción de 78% en la concentración de carbamazepina y una energía acumulada de 32 kJ/L. Mientras que en el experimento con pH 7 se mostró una mayor energía acumulada de 33.5 kJ/L al final del tratamiento con FH/TiO₂ y reflejándose en una mejor remoción de 82% de carbamazepina.



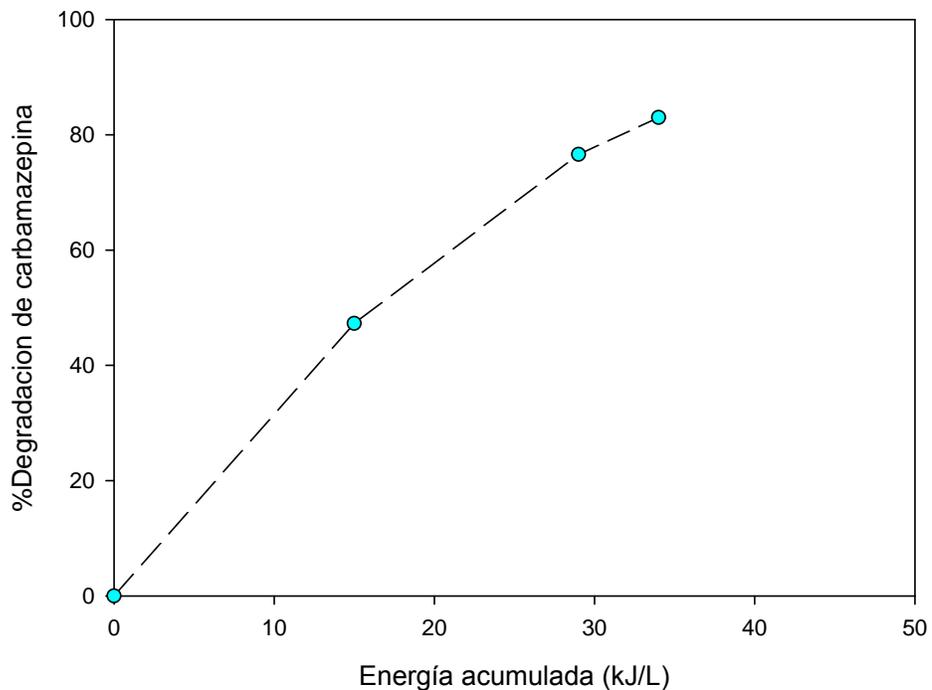
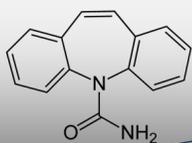


Figura 42 Concentración removida de 250 ng/L de carbamazepina a pH 5 durante 3 horas de exposición solar.

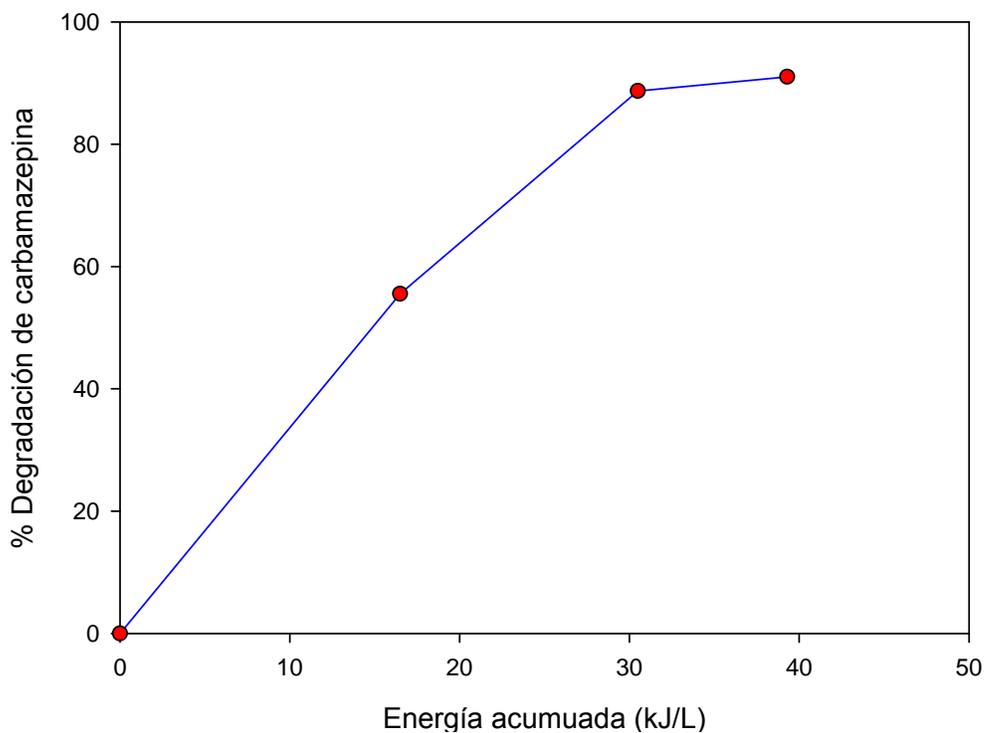


Figura 43 Concentración removida de 250 ng/L de carbamazepina a pH 7 durante 3 horas de exposición solar.



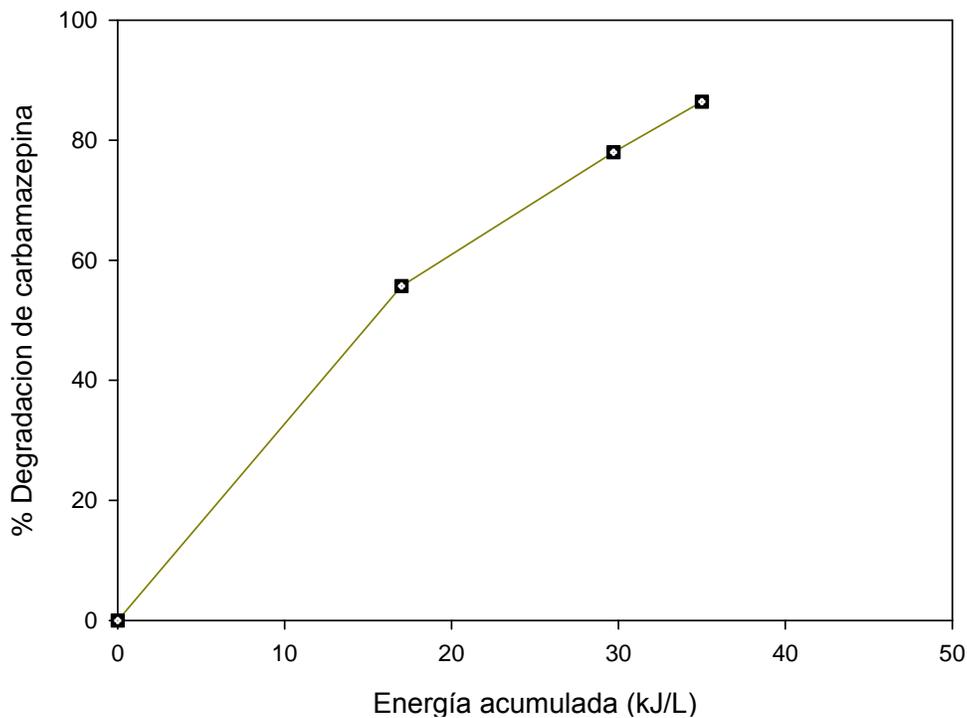
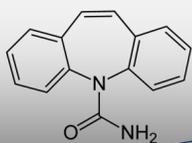


Figura 44 Concentración removida de 375 ng/L de carbamazepina a pH 6 durante 3 horas de exposición solar.

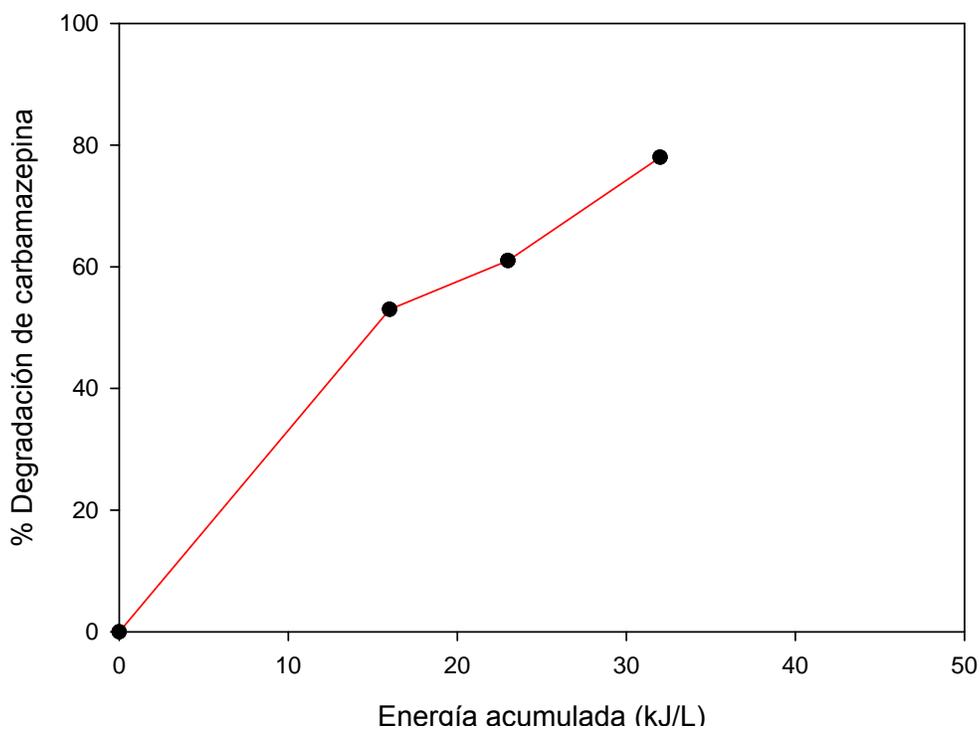


Figura 45 Concentración removida de 500 ng/L de carbamazepina a pH 5 durante 3 horas de exposición solar.

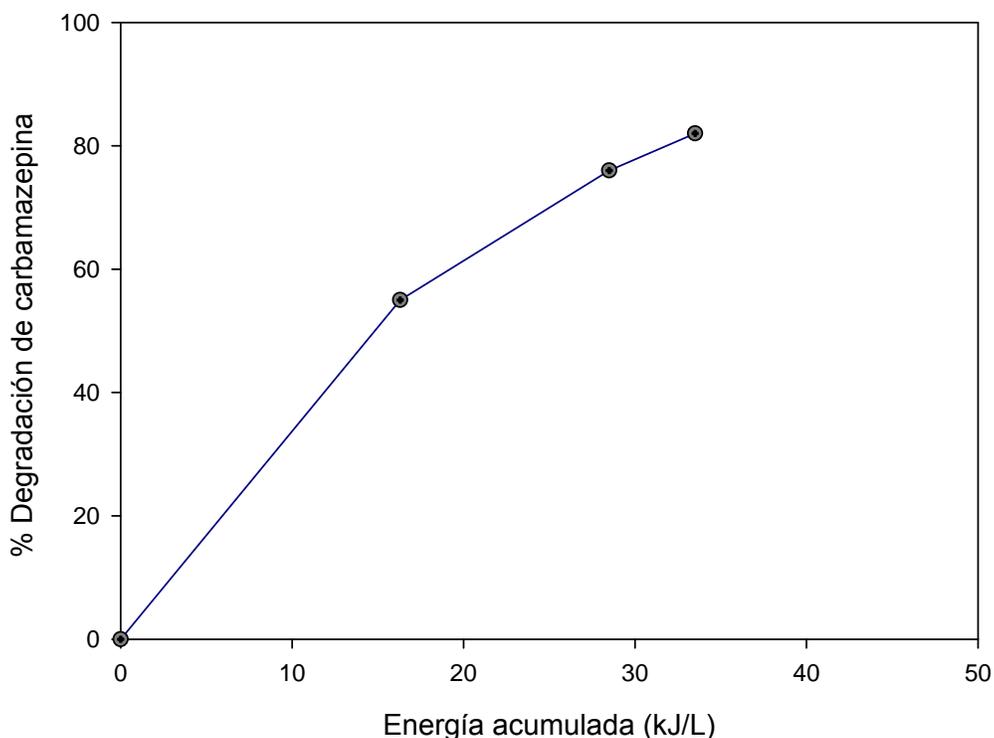
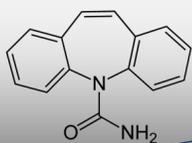


Figura 46 Concentración removida de 500 ng/L de carbamazepina a pH 7 durante 3 horas de exposición solar.

El análisis del diseño experimental utilizando el software statgraphics se presenta a continuación:

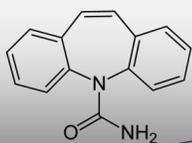
En la **Tabla 21** se presentan los promedios de los resultados obtenidos en el diseño experimental 2²

Tabla 21 Efectos de pH y concentración inicial en la remoción del fármaco carbamazepina.

Nivel	Concentración (ng/L)	pH	Remoción (%)	Concentración final (ng/L)
Bajo	250	5	83	42.5
	250	7	90.2	21.9
punto central	375	6	86.4	51
Alto	500	5	78	110
	500	7	82	90

En el análisis de varianza (ANOVA) presentado en la **Tabla 22** se observa que ambas variables tienen un efecto significativo sobre el





porcentaje de remoción de CBZ. La variable A corresponde a concentración inicial y la variable B al pH.

Tabla 22. ANOVA del diseño 2² para concentración final (remoción) de CBZ por FH/TiO₂.

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:concentración inicial	16148.0	1	16148.0	258.55	0.0000
B:pH	1559.52	1	1559.52	24.97	0.0007
AB	43.32	1	43.32	0.69	0.4265
bloques	5.947	2	2.9735	0.05	0.9537
Error total	562.109	9	62.4565		
Total (corr.)	18318.9	14			

$R^2 = 96.9315 \%$

R^2 (ajustada por grados de libertad) = 96.0947 %

Error estándar del est. = 7.90294

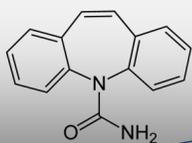
Error absoluto medio = 4.53822

Estadístico Durbin-Watson = 2.25021 (P=0.4810)

La tabla de ANOVA fracciona la variabilidad de concentración inicial de CBZ y pH, según sea el caso, en partes separadas para cada uno de los efectos, así prueba la significancia estadística de cada efecto comparando su cuadrado medio contra un estimado del error experimental. Para ambos casos, en el análisis de varianza el efecto provocado por pH y concentración inicial tienen un valor P menor de 0.05, indicando que son significativamente diferentes de este valor con un nivel de confianza del 95.0%

El estadístico R^2 indica que los modelos, se ajustan en un 96.9315% de la variabilidad de concentración final de CBZ. El estadístico R^2 ajustada, que es más adecuada para comparar modelos con diferente número de variables independientes, es de 96.0947%. El error del estándar del estimado muestra que la desviación estándar de las corridas es del 7.9 y el error medio absoluto (MAE) de 4.53822 de los parámetros anteriormente citados. El estadístico de Durbin-Watson (DW) prueba las corridas para determinar si hay alguna correlación significativa basada en el orden en que se presentan los datos en el programa. Puesto que el valor P es mayor que 5%, se





determinó que el efecto debido a la aleatoriedad de realización de las corridas es no significativo para ambos casos.

En la **Figura 47** se muestran las gráficas de Pareto de efectos estandarizados de pH y concentración inicial respectivamente sobre la concentración final, donde se puede observar que el efecto de la concentración inicial y el pH (variable A, B respectivamente) es significativo ya que la barra atraviesa la línea vertical, que representa el 95% de significancia de la prueba. En el caso de la interacción AB no influyen significativamente sobre la (remoción) concentración final del contaminante CBZ.

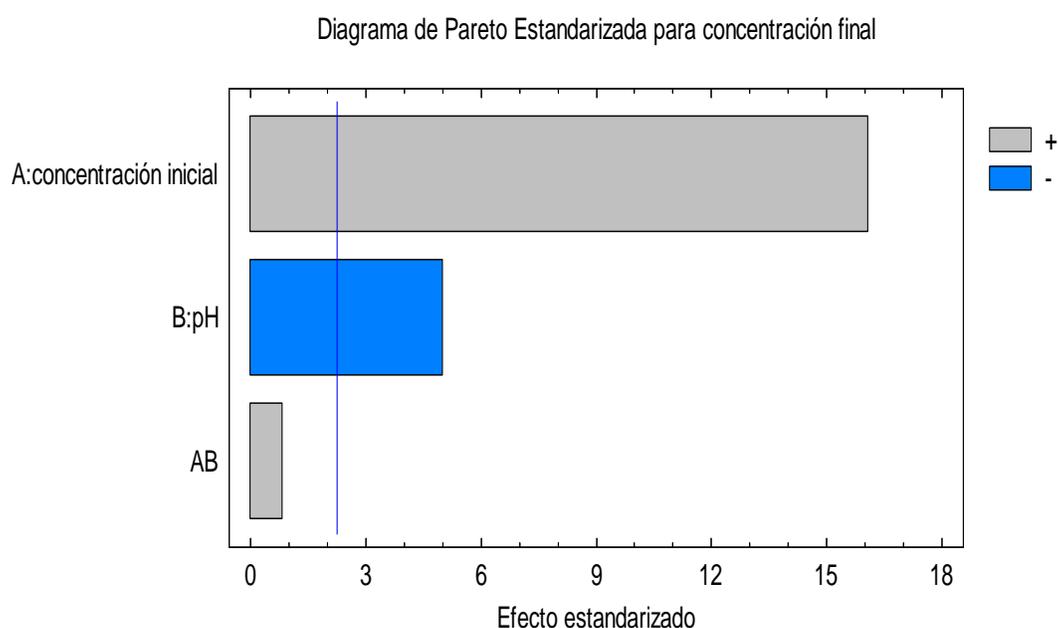


Figura 47 Gráfica de Pareto de efectos estandarizados de pH y concentración inicial en la remoción de CBZ mediante FH/TiO₂.

La **Figura 48 y 49** indica los efectos principales entre las dos variables de estudio pH y concentración inicial sobre la concentración final y la remoción del contaminante carbamazepina. Se observa que el cambio de concentración inicial de un nivel a otro tiene un efecto notable sobre la degradación del fármaco, al igual que el pH.

Esta tendencia muestra que la eficiencia de remoción del fármaco carbamazepina aumenta al trabajar con un pH cercano o igual a 7, y a una concentración inicial baja.

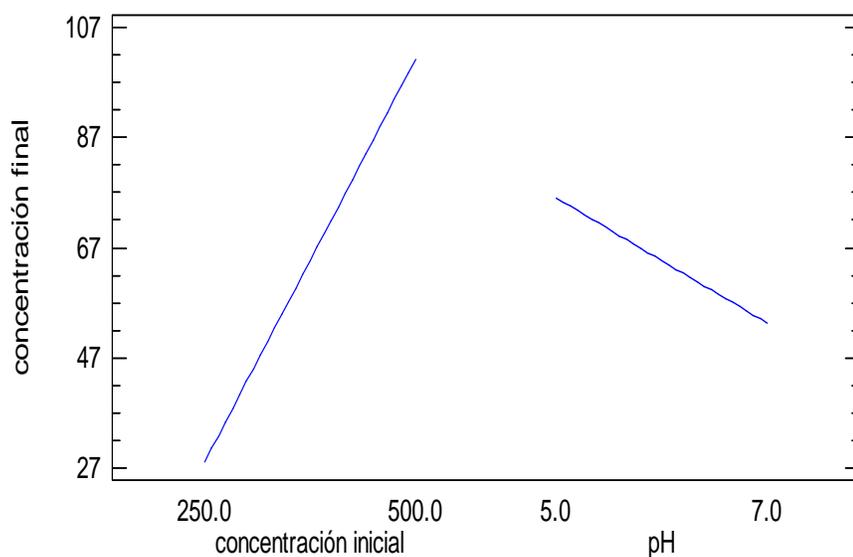
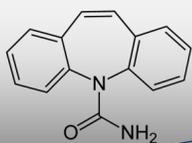


Figura 48. Gráfica de efectos principales de pH y concentración inicial en la concentración final de CBZ mediante FH/TiO₂.

Gráfica de Efectos Principales para Degradación

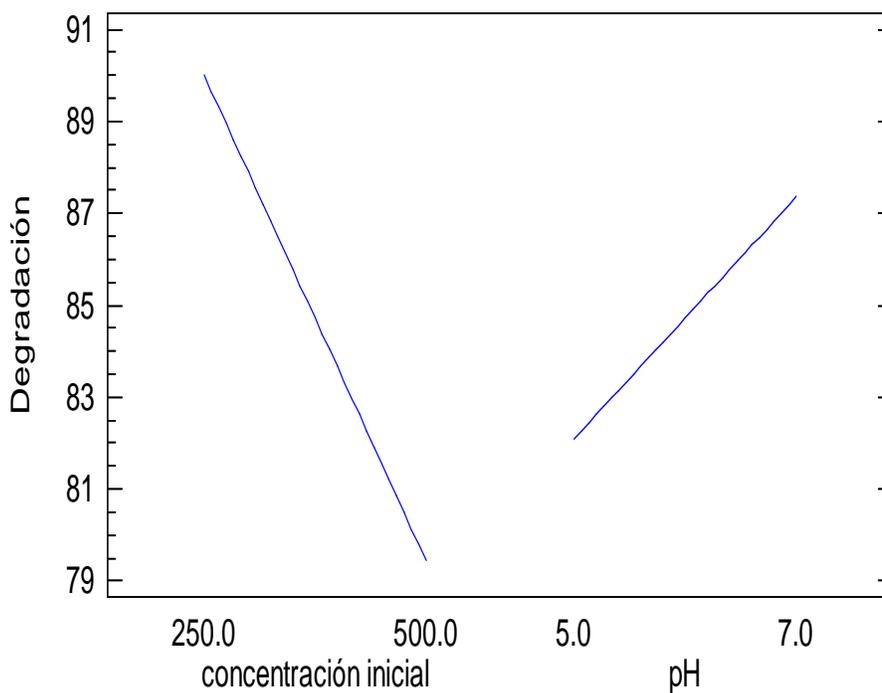
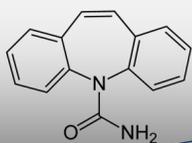


Figura 49. Gráfica de efectos principales de pH y concentración inicial en la degradación de CBZ mediante FH/TiO₂.





El modelo statgraphics además produce un modelo matemático que se ajusta a los datos, con los coeficientes de regresión presentados en la **Tabla 23**.

Tabla 23 Coeficiente de regresión para concentración final

Coeficiente	Estimado
constante	57.17
A:concentración inicial	0.202267
B:pH	-17.1
AB	0.0152

La ecuación del modelo ajustado es:

$$\text{Concentración final} = 57.17 + 0.202267 \cdot A - 17.1 \cdot B + 0.0152 \cdot A \cdot B$$

La gráfica de superficie respuesta estimada con base en el modelo teórico de correlación obtenido por el paquete, es presentado en la **Figura 50**.

La **Figura 50** presenta la superficie respuesta estimada para la degradación de carbamazepina, estas aproximaciones muestran que al trabajar con valores de pH de 7 y cuando la concentración inicial es baja mejora la eficiencia en la remoción del fármaco.

Superficie de Respuesta Estimada

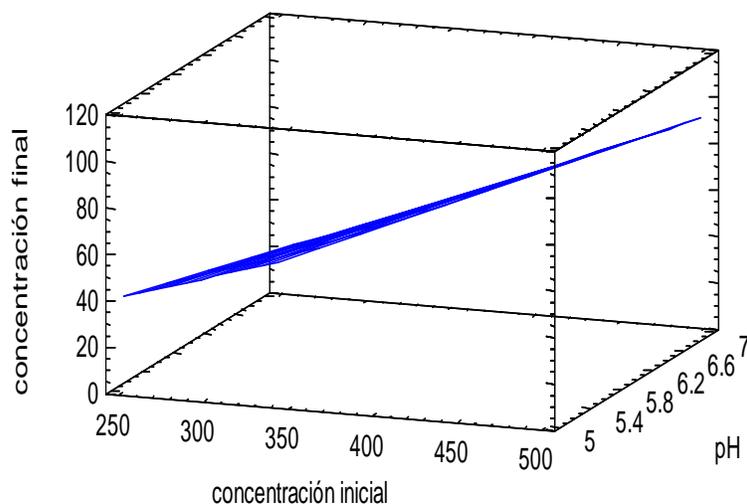
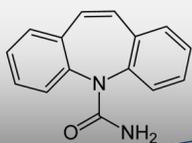


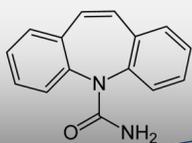
Figura 50 Superficie respuesta para la degradación de CBZ.



7. CONCLUSIONES

1. El tratamiento con fotocatalisis heterogénea con TiO_2 permite lograr altas remociones de la carbamazepina en el agua obteniéndose concentraciones menores de 5 ng/L en el efluente, por lo cual se recomienda el uso de esta tecnología para el tratamiento de aguas de fuentes de abastecimiento para la remoción del antiepiléptico.
2. La eficiencia de remoción del fármaco carbamazepina aumenta al trabajar con un pH cercano o igual a 7 y con una concentración inicial baja de (150-250 ng/L), alcanzando bajo estas condiciones un porcentaje de degradación significativo del 97%. Por tal razón, no se afectaría al medio ambiente al obtener bajas concentraciones de carbamazepina.
3. Mediante la técnica de ELISA se cuantificó la concentración residual de carbamazepina después del tratamiento con FH/ TiO_2 .
4. La luz UV (fotólisis), por sí sola no logró degradar al fármaco carbamazepina de manera significativa alcanzando apenas 8% de remoción.
5. El catalizador dióxido de titanio presentó poca tendencia al adherir al compuesto carbamazepina sobre su interface con 2%, aproximadamente.
6. Un tiempo de residencia de 3 horas fue suficiente para reducir la concentración inicial de carbamazepina de 150 ng/L, logrando una remoción del antiépileptico de 100%. Por lo cual la hipótesis es aceptada.
7. La energía acumulada en el reactor CPC es el factor más cambiante de todos los presentes en el sistema a causa de las variaciones de la radiación solar a lo largo del día y del año. Por tal motivo, el tiempo de residencia puede ser mayor o menor para alcanzar una remoción completa del antiepiléptico carbamazepina.

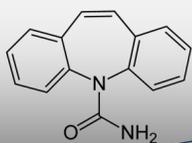




8. PERSPECTIVAS

1. Iniciar estudios de degradación fotocatalítica con aguas contaminadas reales.
2. Identificar y cuantificar los productos intermedios de degradación formados durante la fotocátalisis de la carbamazepina.
3. Realizar sistema de tratamientos secuenciales fotocatalítico y biológico para evaluar la capacidad los sistemas en la remoción de contaminantes tóxicos.
4. Realizar estudios con otros contaminantes emergentes, como los productos de uso personal, surfactantes, retardantes de fuego, aditivos industriales, esteroides y hormonas, entre otros. Así como evaluar los efectos toxicológicos que ocasionan estos contaminantes a los organismos acuáticos y terrestres.
5. Se recomienda que con base en estudios de toxicidad, incidencia y destino se proponga y se someta a consulta una legislación para el control de las descargas de estos compuestos no regulados al ambiente.

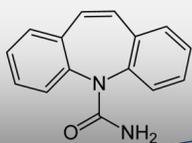




9. REFERENCIAS

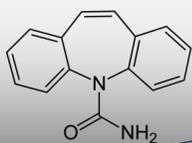
1. Adams, C., Wang, Y., Loftin, K., Meyer, M., 2002. Removal of antibiotics from surface and distilled water in conventional water treatment process. *Journal Environmental Engineering* 128, 253-260.
2. Ahel, M., Giger, W., Koch, M., 1994. Behaviour of alkylphenol polyethoxylate surfactants in the aquatic environment-I. Occurrence and transformation in sewage treatment. *Water Research* 28, 1131-1142.
3. Andreozzi, R., Marotta, R., Pinto, G., Pollio, A., 2002. Carbamazepine in water: persistence in the environment, ozonation treatment and preliminary assessment on algal toxicity. *Water Research* 36, 2869.
4. Arslan, I., Dogruel, S., Baykal, E., Gerone, G., 2004. Combined chemical and biological oxidation of penicillin formulation effluent. *Journal of Environment Manager* 73 (2), 155-163.
5. Arroyave, J., Garces, L., Cruz, A., 2007. Fotodegradación de aguas residuales con pesticida Mertect en la industria Bananera empleando fotocatalisis con dióxido de titanio y lámpara de luz ultravioleta. *Revista Lasallista de investigación* 4 (001), 7-13.
6. Bahnemann, D., 1999. Photocatalytic detoxification of polluted water, in the handbook of environmental chemistry, *Boule P., Editor Berlin/Heidelberg: Springer*.
7. Barcelo, L-Damiá., López de Alda, M.J., 2003. Contaminación y calidad química del agua: El problema de los contaminantes emergentes. Fundación nueva cultura. *Boletín de la sociedad Española de química Analítica*. Pp. 1-26.
8. Becerril., Bravo, J.E., 2009. Contaminantes emergentes en el agua. *Revista Digital Universitaria* 10(8), 1-7.
9. Blesa, M., Sanchez, B., 2004. Eliminación de contaminantes por fotocatalisis Heterogénea. Texto colectivo elaborado por la red CYTED VIII-G. *Editorial CIEMAT*, 35-40.





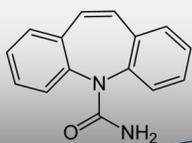
10. Bekbölet, M., Balcioglu, I., 1996. Photocatalytic degradation kinetics of humic acid in aqueous TiO_2 dispersions: The influence of hydrogen peroxide and bicarbonate ion. *Water Science and Technology* 34(9), 73-80.
11. Candal, J. R., Solís, J., Estrada, W., y Blesa, M., 2002. El fotocatalizador: síntesis, propiedades y limitaciones en tecnologías solares para la desinfección y descontaminación del agua. Editorial *Escuela de Posgrado UNSAM, Argentina*, pp. 294.
12. Carballa, M., 2007. Fate of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) during anaerobic digestion of sewage sludge. *Water Research* 41, 2139-2150.
13. Cerda, I., 2007. Aplicación de foto-Fenton a lixiviados de rellenos sanitarios. Tesis de maestría (Ingeniería Ambiental). *Facultad de Ingeniería, UNAM*. México D.F. México, pp. 116.
14. Chacón, M., 2003. Estudios de fotocatálisis para el tratamiento de agua residual de la industria textil. Tesis de maestría (Ingeniería Ambiental). *Facultad de Ingeniería, UNAM*. México D.F. México, pp.149.
15. Colborn, T., 2002. Pesticides-how research has succeeded and failed to translate science into policy: endocrinological effects of wildlife. *Environmental Health Perspective* 103, 81-86.
16. Collares, M., 2005. Energía solar óptica sin imágenes para la producción de agua limpia. En tecnologías solares para la desinfección y descontaminación del agua. M. Blesa y J. Blanco, eds. *Plataforma Solar de Almería y unidad de Actividad Química, CAC, CNEA, Argentina*, pp.113.
17. Cote, P., Buisson, C., Pound, G., Arakaki., 1997. Immersed membrane activated sludge for the reuse of municipal wastewater Desalination *Water research* 113, 189-196.
18. Crittenden, J.C., Hu, S., Hand, D.W., Green, S.A., 1998. A kinetic model for H_2O_2 /UV process in a completely mixed batch reactor. *Water Research* 33, 2315-2328.





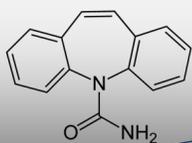
19. D'Ambrosio, C., 2005. Evaluación y selección de tecnologías disponibles para remoción de contaminantes. *Memorias*. IV Congreso Hidrogeológico Argentino. Río Cuarto, Argentina, pp.1-11.
20. Damstra, T., Barlow, S., Kavlock, R., Van Der Kraak, G., 2005. Global assessment of the state-of-the- science of endocrine disruptors, An assessment prepared by an expert group on behalf of the World Health Organization, the International Labour Organisation, and the United Nations Environment Programme, *International Programme on Chemical Safety*.
21. Derksen, J.G.M., Rijs, G.B.J., Jongbloed., 2004. Diffuse pollution of surface water by pharmaceutical products. *Water Science and Technology* 49 (3), 213-221.
22. Dodds, E., Lawson, W., 1993. Molecular structure in relation to estrogenic activity compounds without a phenanthrene nucleus. *Royal Society London* 125, 222-232.
23. Doll, T.E., Frimmel, F.H., 2004. Kinetic study of photocatalytic degradation of carbamazepine, clofibric acid, iomeprol and iopromide assisted by different TiO₂ materials determination of intermediates and reactions pathways. *Water Research* 38, 955-964.
24. Eggins, B., Parmer, F., Byrne, J., 1997. Photocatalytic treatment of humic substances in drinking water. *Water Research* 31(3), 1223-1226.
25. Fenz, R., Blaschke, A.P., Clara, M., Kroiss, H., Mascher, D., Zessner, M., 2005. Quantification of sewer exfiltration using the anti-epileptic drug carbamazepine as marker species for wastewater. *Water Science and Technology* 52 (9), 209-217.
26. <http://www.icp.csic.es/cyted/Monografias/Monografias1998/B2-269.pdf> García, F., Santos., A. Oxidación catalítico de compuestos fenólicos en aguas residuales, **Informe del dpto. de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias Químicas. Universidad complutense de Madrid**, 275-280.





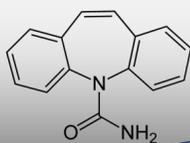
27. Gelover, S., Mondragón, P., Jiménez, A., 2004. Titanium Dioxide Sol-Gel Deposited Over Glass and its Application as a Photocatalyst for Water Decontamination. *Journal of Photochemistry and Photobiology* 165(1-3), 241-246.
28. Goel, M., Chovelon, M., Ferronato, C., Bayard, R., Steekrishnan, T., 2010. The remediation of wastewater containing 4-chlorophenol using integrated photocatalytic and biological treatment. *Journal of Photochemical Photobiology* 98 (1), 1-6.
29. Gogate, P., A, Pandit., 2004. A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. *Advances Environmental Research* 8 (3-4), 553-97.
30. Gunnarsson, L., Adolfsson, M., Björlenius, B., Rutgersson, C., Förlin, L., Larsson, D., 2009. Comparison of six different sewage treatment processes - reduction of estrogenic substances and effects on gene expression in exposed male fish. *Science Total Environmental* 407 (19), 5235-5242.
31. Gutierrez, H., de la Vara, R., 2008. Análisis y Diseño de Experimentos 2da. Edición Mc. Graw Hill, pp. 168-185.
32. Heberer, T., Reddersen, K., Mechlinski., 2002. From municipal sewage to drinking water: fate and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment in urban areas. *Water Science and Technology* 46(3), 81-88.
33. Herrera, C., 2006. Destrucción de huevos de helminto con fotocátalisis solar. Tesis de Licenciatura, *Departamento de Ingeniería Civil, Universidad de las Américas-Puebla*, pp. 89.
34. Hoffman, M.R., 1995. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical Reviews* 95 (1), 69-96.
35. Hoeger, B., Kollner, B., Dietrich, D., Hitzfeld, B., 2005. Water-borne diclofenac affects kidney and gill integrity and selected immune parameters in brown trout (*Salmo trutta f. fario*) *Aquatic Toxicology* 75, 53-64.





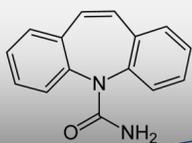
36. Hua, W., Bennett, E.R., Letcher, R.J., 2006. Ozone treatment and the depletion of detectable pharmaceuticals and atrazine herbicide in drinking water sourced from the upper Detroit River, Ontario, Canada. *Water Research* 40, 2259-2266.
37. IEH., 2005. Environmental estrogens: consequences to human health and wildlife, *Institution of Enviromental Health*, Leicester, UK.
38. Ike, F., Asano, M., Belkada, F., Tsunoi, S., Tanakas, M., Fujita, M., 2002. Degradation of biotransformation products of nonylphenol ethoxylates by ozonation and UV/TiO₂ treatment. *Water Science Technology* 46, 127-132.
39. Jimenez, A., Narda, M., Calero, C., Jorge, E., Padron, Y., Izquierdo, L., Julio, C., 2007. Método analítico por cromatografía líquida de alta resolución para la determinación de carbamazepina en plasma humano. *Revista Cubana Farmacia* 41(1).
40. Kotcharaksa, K., 2008. The Mechanisms, products, and Kinetic of Carbamazepine-Free chlorine reactions. *Thesis submitted of the faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University in partial Fulfillment of the requirements for the degree of master of Science. Blacksburg, Virginia* pp. 1-43.
41. Krishnan, A., Starhis, P., Permut, S., Tokes, L., Feldman, D., 1993. Bisphenol A: an estrogenic substance is released from polycarbonate flask during autoclaving. *Endocrine* 132, 2279-2286.
42. Leclercq, M., Mathieu, O., Gomez, E., Casellas, C., Fenet, H., Hillarie, D., 2009. Presence and fate of Carbamazepina, Oxcarbazepina and seven of their metabolites at Wastewater treatment plants. *Arch. Environment Contaminants Toxicology* 56, 408- 415.
43. Laera, G., Chong, M., Jin, B., Lopez, A., 2011. An integrated MBR-TiO₂ photocatalysis process for the removal of carbamazepine from simulated pharmaceutical industrial effluent. *Bioresource Technology* 102, 7012-7015.





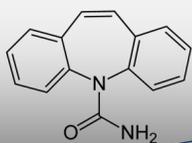
44. Loffler, D., 2005. Environmental fate of pharmaceuticals in water/sediment systems. *Environmental Science of Technology* 49, 5209-5218.
45. Malato, S., 2002. Photocatalysis with solar energy a pilot plant scale: an overview. *Applied catalysis B-Environmental* 37 (1), 1-15.
46. Mangat, S., Elefsiniotis, P., 1999. Biodegradation of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) in sequencing batch reactors. *Water Research* 33, 861-867.
47. Mantzavinos, D., Psillakis, E., 2004. Enhancement of biodegradability of industrial wastewaters by chemical oxidation pre-treatment. *Chemical Technology Biotechnology* 79, 431-454.
48. McDowell, D., 2005. Ozonation of carbamazepine in drinking water: Identification and kinetic study of major oxidation products. *Environmental Science Technology* 39, 8014-8022.
49. McKinney, J., Waller, C., 1994. Polychlorinated biphenyls as hormonally active structural analogues. *Environmental Health Perspective* 102, 290-297.
50. Murray, C.A., Pearson, S.A., 2004. Comparison of AOPs for the removal of natural organic matter: performance and economic assessment. *Water Science and Technology* 49(4), 267-272.
51. Nitscheke, L., Wilk, A., Schussler, W., Metzner, G., Lind, G., 1999. Biodegradation in laboratory activated sludge plants and aquatic toxicity of herbicides. *Chemosphere* 39, 2313-2323.
52. Nogueira, R.F.P., Trovo, A.G., Paterlini, W.C., 2004. Evaluation of the combined solar TiO_2 / photo-Fenton process using multivariate analysis. *Water Science and Technology* 49(4), 195-200.
53. Oller, I., Malato, S., Sánchez, J., Maldonado, M., Gassó, R., 2007. Detoxification of wastewater containing five common pesticides by solar AOPs-biological coupled system. *Catalysis Today* 129, 69-78.
54. Parson, S., 2004. Advanced Oxidation processes for water and wastewater treatment. *IWA Publishing*, pp. 7-25.





55. Pérez, P.J.M., Sevilla, P.A.B., 2009. Técnica de Elisa Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Estudios Superiores Zaragoza *Laboratorio de Inmunología* L-121. pp. 1 -3.
56. Petrovic, M., Radjenovic, J., Garcia, M.J., Kuster, M., Postigo, C., Farre, M., Lopez, M., Barcelo, D., 2006. Occurrence and sources of emerging contaminants in wastewaters. In Barcelo D and Petrovic M, Eds. *Handbook of Environmental Chemistry*.
57. Petrovic, M., Barcelo, M., 2007. LC-MS for identifying photodegradation products of pharmaceuticals in the environment. *Trends in Analytical Chemistry* 26(6), 486-493.
58. Prairie, M.N., 2006. Investigation of TiO₂ photocatalysis for the treatment of water contaminated with metals and organic chemicals. *Environmental Science Technology* 27 (9), 1776-1782.
59. Sirtori, C., Zapata, A., Oller, I., Gernjak, W., Agüera, A., Malato, S., 2009. Decontamination industrial pharmaceutical wastewater by combining solar photo-Fenton and biological treatment. *Water Reserch* 43, 661-668.
60. Sohoni, P., Sumpter, J., 1998. Several environmental estrogen are also endrogens. *Journal.Endocrinology* 158, 327-339.
61. Sonntag, V., 2008. Advanced oxidation processes: mechanistic aspects. *Water Science and Technology* 49(3), 1015-1021.
62. Stamatelatou, K., 2003. Pharmaceuticals and health care products in wastewater effluents, the example of carbamazepine. *Water Science and Technology* 3(4), 131-137.
63. Ternes, T., 2002. Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment. *Environmental Science Technology* 36, 3855-3863.
64. Ternes, T., Stuber J., Herrmann, N., McDowell, D., Ried, A., Kampmann, M., Teiser, B., 2003. Ozonation: a tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater? *Water Research* 37, 1976-1983.





65. Tixier, C., Singer, H., Ollers, S., Muller, S., 2003. Occurrence and Fate of Carbamazepine, Clofibric Acid, Diclofenac, Ibuprofen, Ketoprofen, and Naproxen in Surface Waters Enviromental. *Science Technology* 37, 1061-1068.
66. Vogna, D., Marottbi, R., Andreozzi, R., Napolitano, A., D'Ischia , M., 2003. Kinetic and chemical assessment of the UV/H₂O₂ treatment of the antiepileptic drug carbamazepine. *Chemosphere* 54,497-505.
67. Wintgens, T., Gellenkemper, M., Melin, T., 2002. Endocrine disrupter removal from wastewater using membrane bioreactor and nanofiltration technology. *Desalination* 146, 387-391.
68. Wintgens, T., Salehi, F., Hochstrat, R., Melin, T., 2008. Emerging contaminants and treatment options in water recycling for indirect potable use. *Water Science and Technology* 57(1), 99-107.
69. Witte, W., 1998. Medical consequences of antibiotic use in agriculture. *Science* 279, 966-997.
70. Zwiener, C., Frimmel, F., 2000. Oxidative treatment of pharmaceuticals in water. *Water Research* 34, 1881-1897.

