



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA**

INSTITUTO DE INGENIERÍA

**REMOCIÓN DE NONILFENOLES EN
PLANTAS DE TRATAMIENTO DE AGUAS
RESIDUALES EN MÉXICO.**

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERIA

INGENIERÍA AMBIENTAL PRESENTA:

Ing. DIANA MARCELINA MOLINA VÁZQUEZ

TUTOR:

DR. GERMÁN BUITRÓN MÉNDEZ



2008

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Pedro Martínez Pereda

Secretario: Dr. Germán Buitrón Méndez

Vocal: Dr. Richard Gibson

1^{er}. Suplente: Dra. Georgina Fernández Villagómez

2^{do}. Suplente: Dr. Víctor Manuel Luna Pabello

Lugar o lugares donde se realizó la tesis:

Instituto de Ingeniería Edificio 5, Ciudad Universitaria, UNAM

Laboratorio de Investigación en Procesos Avanzados de Tratamiento de Aguas,
Unidad Académica Juriquilla, del Instituto de Ingeniería, UNAM.

TUTOR DE TESIS:
DR. GERMÁN BUITRÓN MÉNDEZ

FIRMA

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a CONACYT por la beca otorgada durante los estudios de maestría y el apoyo financiero número 46093Y, sin el cual el proyecto no podría haberse realizado.

Al Dr. Germán Buitrón Méndez por su asesoría y el apoyo en la compra de material y equipo para el desarrollo de esta tesis; le agradezco haberme dejado formar parte de su grupo de investigación, me he llevado una grata experiencia.

Al Mtro. Jaime Pérez Trevilla por su apoyo técnico en cromatografía de gases acoplada a masas y abastecimiento de material en el laboratorio.

Al Dr. Richard Gibson por su gran ayuda y apoyo en laboratorio para el desarrollo de la metodología analítica de esta tesis y por las correcciones hechas a este trabajo.

Al Dr. Alberto Navalón Montón por la estancia de investigación que realicé en su grupo de trabajo en la Universidad de Granada, España. La cual me trajo muchos gratos momentos y sobre todo conocimientos.

A la Dra. Georgina, al Dr. Pedro Martínez y al Dr. Víctor Luna por su asesoramiento para concluir con esta tesis.

Dedicatorias

A Dios porque me guía,
me lleva de la mano, me
permite vivir feliz y tranquila, por
todo gracias Papá Dios.

A mis papis, y mi hermanito porque ahora que he estado fuera de mi casa se han convertido en mi fuente de energía y motivación para no detenerme, para poder vencer obstáculos, sacar la cara y enfrentarme los problemas, porque en los momentos de flaqueza y necesidad siempre están ahí respaldándome en cualquier sentido y dándome el apoyo que necesito. Porque sufren mi lejanía y todo lo que me pase. Muchas gracias por su amor, su amistad y confianza. Ha ustedes les dedico el trabajo y todo lo que he aprendido en este tiempo.

A mis amigos que quiero y estimo muchísimo,
que siempre estuvieron ahí cuando los necesite
Alfredo, Wilverth, Dafne, Roy y Gastón.

A mis amigas de la vida Eva, Gretel, Mónica, Bertha e Inmaculada.

A mis cuates Jonathan, Martín, Juan Luis, Carolina, Alex, Jalia, María y Arnol.

A todos los chic@s de la maestría y el laboratorio con los que conviví.

*Al final, conservamos solamente lo que amamos.
Amamos solamente lo que entendemos.
Entendemos solamente lo que nos enseñan*

Babr Dioum Dicum

Índice

ÍNDICE DE TABLAS	¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.
ÍNDICE DE FIGURAS	¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.
RESUMEN	¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.
1. ANTECEDENTES	¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.
1.1 COMPUESTOS DISRUPTORES ENDOCRINOS (CDEs)	¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.
1.2 MICROCONTAMINANTES EN EL MEDIO AMBIENTE.	¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.
1.2.1 AGENTES QUELANTES	¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.
1.2.2 INHIBIDORES BIOCIDAS Y CORROSIVOS	¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.
1.2.3 PRODUCTOS DE CUIDADO PERSONAL	¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.
1.2.4 PRODUCTOS FARMACÉUTICOS	¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.
1.2.5 SURFACTANTES Y SUS METABOLITOS	¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.
1.2.5.1 NONILFENOLES ETOXILADOS	¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.
1.2.1.2 PROPIEDADES FÍSICO QUÍMICAS DE APES	¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.
1.2.1.3 IMPACTO AMBIENTAL	¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.
1.2.1.3.1 ACTIVIDAD BIOLÓGICA DE NONILFENOLES	¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.
1.2.1.3.2 SALUD HUMANA	¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.
1.3 PTAR EN MÉXICO	¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.
2. JUSTIFICACIÓN	¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.
3. OBJETIVOS Y ALCANCES	¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.
3.1 OBJETIVO GENERAL	¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.
3.1.1 OBJETIVOS PARTICULARES	¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.
3.2 ALCANCES	¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.
4. METODOLOGÍA	¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.
4.1 PTAR MUESTREADAS	¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.
4.1.1 PLANTA DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES DE CHAPULTEPEC	¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

- 4.1.2 PLANTA DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES DE CIUDAD UNIVERSITARIA (CU);**ERROR!**
MARCADOR NO DEFINIDO.
- 4.1.3 PLANTA DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES CERRO DE LA ESTRELLA ;**ERROR!**
MARCADOR NO DEFINIDO.
- 4.1.4. PLANTA DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES DE SAN JUAN DE ARAGÓN ;**ERROR!**
MARCADOR NO DEFINIDO.
- 4.1.5 PLANTA DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES DE SAN ANDRÉS MIXQUIC ;**ERROR!**
MARCADOR NO DEFINIDO.
- 4.1.6. PLANTA DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES DE SANTA ROSA.;**ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.**
- 4.1.7 PLANTA DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES DEL CAMPUS DE LA UNAM, JURIUQUILLA.
;**ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.**
- 4.2 MUESTREO** ;**ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.**
- 4.3 REACTIVOS Y MATERIALES UTILIZADOS** ;**ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.**
- 4.4 EVALUACIÓN DE METODOLOGÍAS ANALÍTICAS** ;**ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.**
- 4.4.1 ANÁLISIS Y CUANTIFICACIÓN DE MUESTRAS ACUOSAS POR EXTRACCIÓN EN FASE SÓLIDA (EFS)** ;**ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.**
- 4.4.2 METODOLOGÍA SEGUIDA PARA MICROEXTRACCIÓN EN FASE SÓLIDA;***ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.*
- 4.4.3 EXTRACCIÓN DE 4-N-NONILFENOL EN LODOS ACTIVADOS;***ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.*
- 4.4.3.1 EXTRACCIÓN DE 4-N-NONILFENOL EN LODOS ACTIVADOS MEDIANTE EL USO DE SOLVENTES
;**ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.**
- 4.5 DERIVATIZACIÓN** ;**ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.**
- 5. RESULTADOS** ;*ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.*
- 5.1. MICROEXTRACCIÓN EN FASE SÓLIDA (MFS) PARA MUESTRA ACUOSA.**; **ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.**
- 5.2. DERIVATIZACIÓN** ;**ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.**
- 5.2.1 30µL DE DERIVATIZANTE BSTFA-TMCS (1%) SIN CATALIZADOR.;**ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.**
- 5.2.2 DERIVATIZACIÓN: 30µL DE BSTFA-TMCS (1%) Y 10µL DE PIRIDINA.;**ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.**
- 5.2.3 DERIVATIZACIÓN: 50µL DE BSTFA-TMCS (1%) Y 50µL DE PIRIDINA.;**ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.**
- 5.3 CURVAS DE CALIBRACIÓN PARA LA EXTRACCIÓN EN FASE SÓLIDA (EFS) DE MUESTRAS ACUOSAS** ;**ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.**
- 5.3.1 REPRODUCIBILIDAD DEL MÉTODO ;**ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.**
- 5.3.2. LINEALIDAD DEL MÉTODO ;**ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.**
- 5.3.3 LÍMITES DE DETECCIÓN Y CUANTIFICACIÓN DEL MÉTODO;**ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.**
- 5.4 EXTRACCIÓN DE 4-N-NONILFENOL DE LODOS ACTIVADOS;***ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.*
- 5.4.1 EXTRACCIÓN DE 4-N-NONILFENOL EN LODOS ACTIVADOS MEDIANTE EL USO DE SOLVENTES
;**ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.**

5.4.2 EXTRACCIÓN DE 4-N-NONILFENOL EN LODOS ACTIVADOS CON EXTRACCIÓN EN FASE SÓLIDA
¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

5.5 ANÁLISIS Y CUANTIFICACIÓN DE PTAR DE CIUDAD UNIVERSITARIA Y CAMPUS UNAM,
JURIQUILLA. ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

5.6 ANÁLISIS Y CUANTIFICACIÓN DE PTAR DE CERRO DE LA ESTRELLA, SAN JUAN DE ARAGÓN,
CHAPULTEPEC Y SANTA ROSA. ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

5.7 ANÁLISIS Y CUANTIFICACIÓN DE PTAR DE “EL LLANO” ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

5.8 REMOCIÓN DE LOS COMPUESTOS DE ESTUDIO EN LAS PTAR ¡ERROR! MARCADOR NO
DEFINIDO.

6. *CONCLUSIONES* ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

7. *RECOMENDACIONES* ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

8. *ANEXOS* ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

*ANEXO 1. INFORME DE ESTANCIA SOBRE TRATAMIENTO DE MUESTRAS SÓLIDAS
EN LA DETERMINACIÓN DE DISRUPTORES ENDÓCRINOS. ¡ERROR! MARCADOR NO
DEFINIDO.*

9. *REFERENCIAS* ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

PUBLICACIONES GENERADAS ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

Índice de tablas

TABLA 1.1. CONCENTRACIONES DE AGENTES QUELANTES EN PLANTAS DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES. ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

TABLA 1.2. CONCENTRACIONES DE INHIBIDORES BIOCIDAS Y CORROSIVOS EN PLANTAS DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES. ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

TABLA 1.3. CONCENTRACIONES DE PRODUCTOS DE CUIDADO PERSONAL EN PLANTAS DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES. ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

TABLA 1. 4. CONCENTRACIONES DE FARMACÉUTICOS EN PLANTAS DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES. ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

TABLA 1. 5. PROPIEDADES DE ALQUILFENOLES Y ALQUILFENOLES ETOXILADOS. ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

TABLA 1.6. VALORES DE TOXICIDAD PARA NONILFENOLES EN ORGANISMOS ACUÁTICOS. ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

TABLA 1.7. CONCENTRACIONES DE SURFACTANTES Y SUS METABOLITOS EN PLANTAS DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES. ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

TABLA 1.8. PRINCIPALES PROCESOS EN LAS PLANTAS DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES EN MÉXICO. ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

TABLA 1.9. DESGLOSE DE LOS PROCESOS EN LAS PLANTAS DE TRATAMIENTOS EN EL DISTRITO FEDERAL Y LA CIUDAD DE QUERÉTARO. ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

TABLA 4.1. DETALLES OPERACIONALES DE LAS PLANTAS DE TRATAMIENTO DE AGUA RESIDUAL QUE SE INCLUYEN EN ESTE ESTUDIO ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

TABLA 5.1. LÍMITES DE DETECCIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE LA METODOLOGÍA ANALÍTICA PROPUESTA. ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

TABLA 5.2. TEMPERATURAS Y PH PROMEDIO DE AFLUENTES E EFLUENTES DE PTAR. ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

TABLA 5.3. PORCENTAJES DE REMOCIÓN DE NONILFENOLES Y 4-N-NONILFENOL EN PTAR VISITADAS ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

Índice de Figuras

FIGURA 1.1. REPRESENTACIÓN DE LAS MOLÉCULAS QUÍMICAS A) 4-N-NONILFENOL EN POSICIÓN PARA; B) NONILFENOLES ETOXILADOS, DONDE N TOMA EL VALOR DE 1 A 18. ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

FIGURA 4.1. REACCIÓN DE DERIVACIÓN DE 4-N-NONILFENOL. ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

FIGURA 5.1. CROMATÓGRAMA OBTENIDO DE 4-N-NONILFENOL POR MFS ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

FIGURA 5.2. CROMATOGRAMA DE ESTÁNDAR DE 4-N-NONILFENOL, AL TIEMPO 8.825 MIN. ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

FIGURA 5.3. ABUNDANCIA DE IONES DE 4-N-NONILFENOL DERIVATIZADO FRENTE A DIFERENTES TIEMPOS DE REACCIÓN Y LA DESVIACIÓN ESTÁNDAR, EXPERIMENTOS POR DUPLICADO. ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

FIGURA 5.4. INCREMENTO DE LA REPRODUCIBILIDAD DEL MÉTODO AL ADICIONAR CATALIZADOR. ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

FIGURA 5.5. CROMATOGRAMA DE ESTÁNDARES DE LA MEZCLA DE ISÓMERO DE NONILFENOLES DEL MINUTO 7.40 AL 8, 4-N-NONILFENOL EN EL MINUTO 8.83 Y BISFENOL F EN EL MINUTO 13.5. ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

FIGURA 5.6. IMPACTO POR IONES EN EL ESPECTRÓMETRO DE MASAS Y FRACCIONES RESULTANTES. ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

FIGURA 5.7. ESPECTRO DE MASAS DE DE UNA SOLUCIÓN DE 4-N-NONILFENOL. ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

FIGURA 5.8. A) CURVA DE LINEALIDAD PARA 4-N-NONILFENOL DE 0.1 A 1.6 $\mu\text{G/L}$ Y DE 5 A 80 $\mu\text{G/L}$. B) CURVA DE LINEALIDAD DE NONILFENOLES DE 91 A 890 $\mu\text{G/L}$.

¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

FIGURA 5.9. A) CONCENTRACIÓN DE 4-N-NONILFENOL ($\mu\text{G/L}$); B) CONCENTRACIÓN DE NONILFENOLES ($\mu\text{G/L}$) EN PTAR DE CIUDAD UNIVERSITARIA ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

FIGURA 5.10. A) CONCENTRACIÓN DE 4-N-NONILFENOL ($\mu\text{G/L}$); B) CONCENTRACIÓN DE NONILFENOLES ($\mu\text{G/L}$) EN PTAR – LODOS ACTIVADOS. ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

FIGURA 5.11. A) CONCENTRACIÓN DE 4-N-NONILFENOL ($\mu\text{G/L}$); B) CONCENTRACIÓN DE NONILFENOLES ($\mu\text{G/L}$) EN PTAR – LODOS ACTIVADOS. ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

FIGURA 5.12. A) CONCENTRACIÓN DE 4-N-NONILFENOL ($\mu\text{G/L}$); B) CONCENTRACIÓN DE NONILFENOLES ($\mu\text{G/L}$) EN PTAR – PROCESO FÍSICO-QUÍMICO CON LODOS ACTIVADOS. ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

FIGURA 5.13. DIAGRAMAS DE PUNTOS DE ANÁLISIS DE VARIANZA PARA LAS PLANTAS DE TRATAMIENTO CON PROCESO DE LODOS ACTIVADOS, 1 = CERRO DE LA ESTRELLA, 2 = CIUDAD UNIVERSITARIA, 3 = SAN JUAN DE ARAGÓN, 4 = CHAPULTEPEC, 5 = SANTA ROSA, 6 = CAMPUS UNAM, JURIQUILLA; ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

FIGURA 5.14. DIAGRAMAS DE PUNTOS DE ANÁLISIS DE VARIANZA PARA LA COMPARACIÓN ENTRE PROCESOS, 2 = CIUDAD UNIVERSITARIA, 7 = EL LLANO.

¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

Resumen

Abstract

Desde hace aproximadamente 40 años un grupo de contaminantes presentes en diferentes cuerpos de aguas, aguas residuales e incluso agua potable han llamado la atención, no sólo por los efectos negativos que ocasionan en seres vivos que entran en contacto directo con estos, sino por el hecho de estar presentes en cantidades traza (micro y nano gramos por litro). Dentro de este grupo se encuentran los compuestos disruptores endocrinos (CDEs) o también llamados microcontaminantes. Estos compuestos interfieren con el buen funcionamiento hormonal de los seres vivos. En la actualidad se conocen alrededor de 45 compuestos con propiedades disruptoras confirmadas, y unos 600 considerados potenciales disruptores endocrinos, los cuales han sido introducidos en los circuitos ambientales y están presentes en la vida cotidiana.

La introducción de compuestos en el medio ambiente está particularmente en función de la cantidad de manufacturación de cada uno de los compuestos y de la población, la frecuencia y la cantidad de dosificación, la propensión de los compuestos a ser sorbidos en los sólidos y la capacidad de microorganismos de transformación metabólica de estos compuestos en las plantas de tratamiento de aguas residuales o en rellenos sanitarios. Por esta razón las plantas de tratamiento de aguas residuales juegan un rol muy importante, ya que si no son removidos en ellas, los CDEs entrarán al medio ambiente de forma directa.

Dentro de la familia de CDEs se encuentran los alquilfenoles y alquilfenoles etoxilados, sustancias químicas que se producen en gran volumen a nivel mundial con más de 500,000 toneladas por año, de las cuales aproximadamente el 80% corresponden a nonilfenoles y el 20% restante a octilfenoles. Estos compuestos son ampliamente utilizados para la fabricación de detergentes, plaguicidas y como agentes estabilizadores de cloruro de polivinilo (PVC), se emplean como aditivos en aceites lubricantes y como espermaticidas en espumas anticonceptivas.

Existen dos registros acerca de la presencia de este tipo de compuestos en México uno de ellos determinado en el Distrito de Riego 03 (Valle de Mezquital) en el 2003, en donde Elizalde (2003), que encontró concentraciones de nonilfenoles de aproximadamente 31µg/L, y el segundo en el Emisor Central del drenaje en donde Gibson et al (2007) determinaron concentraciones de nonilfenoles en una rango de 11 a 22.4 µg/L. El principal problema para realizar un seguimiento de los CDEs se debe al desarrollo de metodologías analíticas para la detección y cuantificación de estos compuestos, lo que lleva hacer uso de métodos analíticos sofisticados. Es de suma importancia diagnosticar la presencia de estos contaminantes en plantas de tratamiento de aguas residuales en México con el fin de cuantificar y evaluar la remoción de estos a través de su paso por las plantas, por lo que se muestrearon plantas de tratamiento de agua residual ubicadas en el Distrito Federal y en el Estado de Querétaro, seleccionadas por el acceso a dichas plantas y su cercanía al lugar de análisis de muestra. Los resultados obtenidos indican que las plantas de tratamiento de agua residual muestreadas en México sólo llegan a remover en promedio alrededor del 70% de nonilfenoles, principalmente por adsorción a los lodos y se llegan a verter en promedio hasta 906 µg/L de nonilfenoles.

ABSTRACT

Since approximately 40 years ago a group of contaminants in different bodies of water, wastewater and drinking water have drawn attention not only because of the negative effects caused in living things that come into direct contact with them, but because to be present in trace amounts (micro-and nano-grams per litre). Within this group are compounds endocrine disruptors (CDEs) or also called micropollutants. These compounds interfere with the proper functioning of hormone living beings. At present around 45 are known compounds with properties disruptors confirmed, and some 600 considered potential endocrine disruptors, which have been introduced into the channels and environmental are present in everyday life.

The introduction of compounds in the environment is particularly depending on the amount of manufacturing of each compound, the frequency and amount of dosage, the propensity of the compounds to be sorpted on solids and the capacity of the metabolic microorganism processing these compounds in plants or sewage treatment in landfills. For this reason the plants wastewater treatment play a very important role, because if they are not removed, CDEs enter the environment directly.

Within the family of CDEs are alkylphenols ethoxylated and alkylphenols, chemicals produced in high volume worldwide with more than 500000 tonnes per year, of which approximately 80% are for nonylphenols and the remaining 20% for octylphenol. These compounds are widely used for the manufacture of detergents, pesticides and stabilizers as agents of polyvinyl chloride (PVC), are used as additives in oils and lubricants as espermaticidas in contraceptive foam.

There are two records about the presence of such compounds in Mexico one of them identified in the Irrigation District 03 (Mezquital Valley) in 2003, where Elizalde (2003), found that concentrations of nonylphenols approximately 31 $\mu\text{g/L}$, and the second in the Central Issuing drainage where Gibson et al (2007) found concentrations of nonylphenols in a range of 11 to 22.4 $\mu\text{g/L}$. The main problem to give a follow of CDEs is due to the development of analytical methodologies for the detection and quantification of these compounds, which leads to use sophisticated analytical methods. It is extremely important to diagnose the presence of these pollutants in wastewater treatment plants in Mexico in order to quantify and evaluate the clearance of these compounds through its pass to plants, so wastewater treatment plants located in Mexico City and Queretaro city were sampled, selected by access to these plants and their proximity to the place of the analysis were made them. The results indicate that water treatment plants in Mexico residual sampled only come to remove on average about 70% of nonylphenols, mainly by adsorption to sludge and reach an average until 906 $\mu\text{g/L}$ of nonylphenols.

1. Antecedentes

1.1 Compuestos Disruptores Endocrinos (CDEs)

Los CDEs también llamados microcontaminantes, son sustancias químicas que pueden interrumpir el buen funcionamiento hormonal y otros procesos endocrinos mediante la interferencia de señales hormonales que controlan el desarrollo normal del cerebro, el sistema cardiovascular, esquelético o urogenital durante el desarrollo y a lo largo de la vida de los seres vivos (Eurisked, 2006), ocasionando efectos permanentes e irreversibles (Myers, et al, 2003). La Agencia de Protección del Medio Ambiente de Estados Unidos define a estos compuestos como agentes exógenos que interfieren en la síntesis, secreción, transporte, acción o eliminación de hormonas naturales en el cuerpo que son responsables para el mantenimiento de la homeostasis, reproducción, desarrollo y/o comportamiento (EPA, 1997).

Existen tres clases de disruptores endocrinos: Estrogénicos (compuestos que mimetizan o bloquean estrógeno natural), androgénicos (Compuestos que mimetizan o bloquean la testosterona natural) o tiroidal (compuestos con impactos directos o indirectos en la tiroide), (Snyder, et al, 2003).

Según la Europa environment (2006) estos compuestos pueden actuar bajo uno de los siguientes mecanismos de acción:

- Mímicos a la actividad biológica de una hormona atándose a un receptor celular, conduciendo una respuesta injustificable e iniciando la respuesta normal de la célula a la hormona natural en un tiempo incorrecto o a un grado excesivo.
- Interferir con los procesos metabólicos en el cuerpo, afectando los índices de síntesis o de interrupción de las hormonas naturales.
- Pueden atar para transportar las proteínas en la sangre, así alterando las cantidades de hormonas naturales que estén presentes en la circulación.
- Pueden atar al receptor pero no activarlo. En lugar de la hormona natural el receptor se atará al producto químico provocando un efecto antagónico.

El estudio de contaminantes con actividad estrogénica recobra interés a inicio de los años 1970 cuando se descubrió que plaguicidas organoclorados como el DDT (diclorodifeniltricloroetano) y sus metabolitos tenían propiedades que afectaban el sistema

endocrino, sin embargo la conexión entre disruptor endocrino y la falta de reproducción en la vida salvaje se dio hasta 1980, cuando se reportó una caída en la población de pájaros piscívoros en Estados Unidos debido a deformaciones en órganos sexuales ocasionados por la exposición a DDT y DDE (diclodifeniltricloroetileno) (Snyder, et al, 2003). Así el interés por el estudio del efecto de CDEs en seres vivos se ha incrementado. Los CDEs afectan la vida de animales como: gasterópodos, aligatores, peces, ratones y aves; estos presentan alteraciones reproductivas debido a alteraciones en los caracteres sexuales propios (aumento de testosterona en machos, o bien 17- β estradiol en hembras) lo que lleva a procesos de feminización en machos, masculinización en hembras u organismos sexualmente indiferenciados o comúnmente llamados intersexo (Porte, et al, 2005).

En la actualidad se conocen 45 compuestos con propiedades disruptoras confirmadas, y unos 600 considerados potenciales disruptores endocrinos, los cuales han sido introducidos en los circuitos ambientales y están presentes en la vida cotidiana. Entre los CDEs naturales más importantes se pueden mencionar las feromonas y los fitoestrógenos; entre los CDEs artificiales se encuentran: Insecticidas y sus metabolitos, funguicidas, moluscocidas y herbicidas, sustancias de uso cotidiano en el hogar o la industria como bifenilos policlorados (BPCs), ftalatos, bisfenol-A, alquilfenoles, alquilfenoles polietoxilados (APES) y en particular el producto de degradación mayoritario de éstos el 4-n-nonilfenol (4-NP), estrógenos artificiales como el dietilestilbestrol (DES), componentes de los filtros UV en cremas (3-benzofenona), contaminantes ambientales como las dioxinas, los furanos y ciertos hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs), farmacéuticos y productos de cuidado personal tanto para humanos como animales, incluyendo no tan sólo medicamentos si no también fragancias, bloqueadores solares entre muchos otros más (Argemi, et al, 2005).

1.2 Microcontaminantes en el medio ambiente.

La introducción de microcontaminantes en el medio ambiente está particularmente en función de la cantidad de manufacturación de cada uno de los compuestos, la frecuencia y la cantidad de dosificación, la propensión de los compuestos a ser sorbidos en los

sólidos y la capacidad de microorganismos de transformación metabólica de estos compuestos en las plantas de tratamiento de aguas residuales o en rellenos sanitarios.

Se han hecho clasificaciones de microcontaminantes en función de las propiedades físico-químicas de los compuestos, en base a la fuente de abastecimientos de estos y conforme al uso particular de cada uno de ellos. Este trabajo se clasifica a los microcontaminantes conforme al uso de los compuestos, se dividió en agentes quelantes, inhibidores biocidas y corrosivos, productos de cuidado personal, productos farmacéuticos y en surfactantes y sus metabolitos.

1.2.1 Agentes quelantes

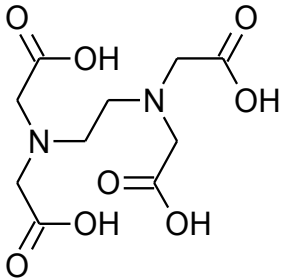
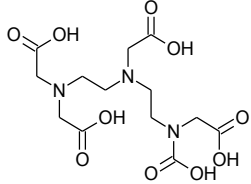
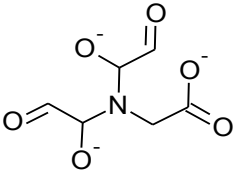
La quelatación es la habilidad de un compuesto químico para formar una estructura en anillo con un ion metálico, resultando un compuesto con propiedades químicas diferentes a las del metal original impidiendo que el metal siga sus reacciones químicas normales (Walco, 2007).

Los agentes quelantes son muy usados en la industria de alimentos ya que retardan procesos de deterioro de los alimentos como el pardeamiento, oxidación, pérdidas de nutrientes, etc. En la agricultura se aplican para uso edáfico, con el fin de que los metales no se precipiten en el suelo y sea más asimilable por la planta; para uso foliar con el fin de poder agregar una dosis de metal muy grande sin que sea fitotóxico y que este no se precipite en el medio extracelular. En general los agentes quelantes tienen muchos usos industriales y domésticos siendo después estos compuestos introducidos a sistemas acuáticos.

Los agentes quelantes más usados son los ácidos: cítrico, málico, tartárico, glucónico, láctico, acético, Nitrilo-Tri-Acético (NTA), Etilen-Diamino- Tetra-Acético (EDTA) y Dietilen-Triamino-Penta-Acético (DTPA). Otros compuestos químicos con propiedades quelantes son los ácidos húmicos, los poliflavonoides, algunos aminoácidos, algunos polisacáridos y polialcoholes.

En las plantas de tratamiento de aguas residuales se han reportado principalmente la presencia de EDTA, DTPA y NTA, ver tabla 1.1.

Tabla 1.1. Concentraciones de agentes quelantes en plantas de tratamiento de aguas residuales.

Compuesto	Concentración a PTAR($\mu\text{g/L}$)		Lugar	Fuente
	Influyente	Efluente		
EDTA 	16-84	56	Alemania	Knepper et al, 2005
	18 – 116	7.7 – 81	Canadá	Lee et al, 1996
	Recicladora de papel: 1.7 – 1282	ND		
	Planta de papel sin cloración: 107,000	ND	Chile	Rodríguez et al, 1999
	Planta de papel: 10,000 - 60,000	ND	Finlandia	Hinck et al 1996
DTPA 	1-35	0.9-22	Canadá	Lee et al, 1996
	Recicladora de papel: 2-2880	ND		
	2 – 3.4	3.4	Alemania	Knepper et al, 2005
NTA 	878-6090	1.8-589	Canadá	Lee et al, 1996
	Recicladora de papel: 6-469	ND		
	En los sedimentos de los ríos: 10,000-20,000		Taiwan	Chen et al, 1998

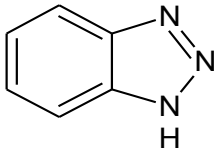
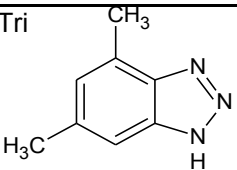
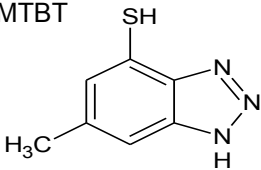
ND = No determinado

1.2.2 Inhibidores biocidas y corrosivos

Los biocidas son aquellas sustancias químicas en presencia de las cuales no es posible la vida; Inhibidores biocidas hacen referencias a plaguicidas, insecticidas, desinfectantes, rodenticidas, repelentes, conservadores, etc. Los inhibidores corrosivos son usados para contrarrestar el deterioro de un material metálico a consecuencia de un ataque electroquímico por su entorno.

Existen varios substitutos que son usados como inhibidores biocidas y de corrosión como el 2- benzotriazol, también usado como acelerador de vulcanización. Los benzotriazoles son una clase de inhibidores de la corrosión en fluidos descongelantes y agentes de lavado, ver tabla 1.2.

Tabla 1.2. Concentraciones de inhibidores biocidas y corrosivos en plantas de tratamiento de aguas residuales.

Compuesto	Concentración en PTAR ($\mu\text{g/L}$)		Lugar	Fuente
	Influyente	Efluente		
Btri 	11.9 – 13.1	9.6 – 10.9	Alemania	Weiss y Reemtsma, 2005
5-TTri	2.5 – 5.1	2 – 4		
4-TTri	2.2 – 3.8	2.1 – 3.4		
XTri 	0.02 – 0.023	0.013 – 0.022	Alemania	Kloepfer et al, 2004
MTBT 	0.18	0.36 ₁		
BTSA	1.7	3.4		

¹ Debido a la metilación del MTB

Donde:

Btri = Benzotriazol; 4 y 5-Ttri = Isómeros de tototriazoles; Xtri = Xiletriazoles;

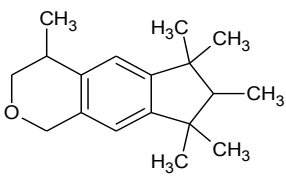
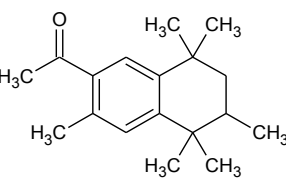
MTBT = 2-metil tiobenzotriazol; BTSA = ácido 2-sulfon benzotriazol

1.2.3 Productos de cuidado personal

Se les llama productos de cuidado personal al gran y diverso grupo de químicos que utilizamos para mantener a los humanos aseados y protegidos del medio ambiente por ejemplo el uso de cremas corporales, repelentes de insectos, protectores solares, pastas dentales, shampoo, acondicionador, geles, desodorantes, perfumes, maquillaje, etc.

Entre los grupos químicos encontramos almizcle policíclicos como galaxolide (HHCB), tonalide (AHTN); almizcle nitrogenado como almizcle xileno (MX), almizcle ketone (MK) que son utilizados como repelentes de insectos, ver tabla 1.3.

Tabla 1.3. Concentraciones de productos de cuidado personal en plantas de tratamiento de aguas residuales.

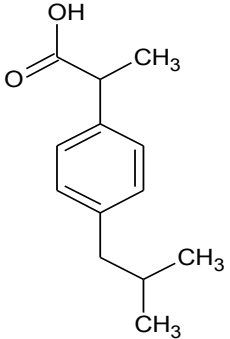
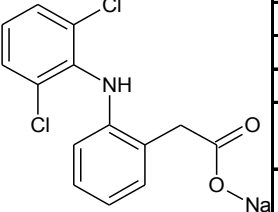
Compuesto	Concentración en PTAR ($\mu\text{g/L}$)		Lugar	Fuente
	Influyente	Efluente		
 Galaxolide (HHCB)	1.5 – 1.8	0.45 – 0.61	Alemania	POSEIDON, 2005.
	2.8 – 5.8	0.47 – 0.92	Austria	
	0.61 – 1.2	ND	Polonia	
	3.18 – 3.4	0.5 – 0.6	España	
	1.66 – 2.2	1.15 – 1.72	Suiza	
	0.75 – 0.98	0.12 – 0.16	Finlandia	
	0.83 – 4.443	0.373 – 0.870	Austria	Clara et al, 2005
 Tonalide (AHTN)	0.4 – 0.45	0.090 – 0.18	Alemania	POSEIDON, 2005.
	0.97 – 1.4	0.14 – 0.23	Austria	
	1.53 – 1.69	0.16 – 0.2	España	
	0.545 – 0.94	0.41 – 0.5	Suiza	
	0.2 – 0.23	0.040 – 0.050	Finlandia	
	0.210 – 1.106	0.092 – 0.170	Austria	Clara et al, 2005

ND = No detectado

1.2.4 Productos farmacéuticos

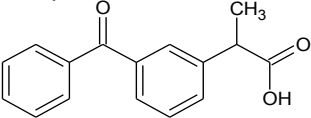
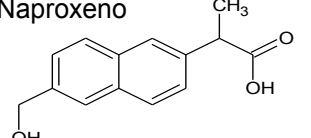
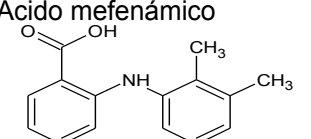
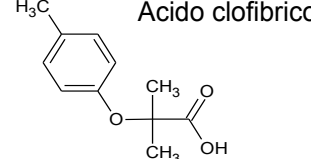
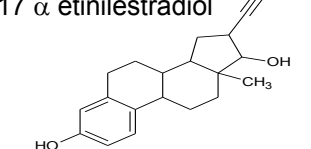
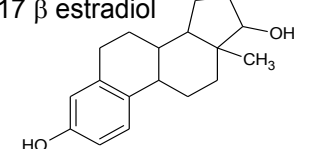
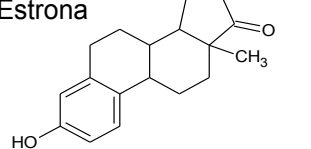
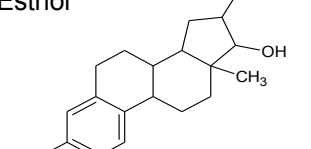
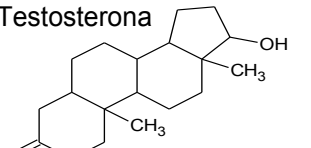
Los productos farmacéuticos se introducen al medio ambiente principalmente por la excreta de los organismos que los ingieren (seres humanos y animales) y en segundo orden por la disposición de compuestos caducos en lugares inadecuados. Estos compuestos tienen una gran polaridad por lo cual son encontrados en las PTAR, se han reportado la presencia en aguas residuales de compuestos como estrógenos, diclofenaco, ibuprofeno, carbamazepina y el metabolito farmacéutico del ácido clorofibrico, ver tabla 1.4.

Tabla 1.4. Concentraciones de farmacéuticos en plantas de tratamiento de aguas residuales.

Compuesto	Concentración en PTAR ($\mu\text{g/L}$)		Lugar	Fuente
	Influyente	Efluente		
	5 – 14	0.37 – 3.4	Alemania	POSEIDON, 2005
	1.5 – 7.2	0.022 – 2.4	Austria	
	2.25 – 2.8		Polonia	
	2.75 – 5.7	0.97 – 2.10	España	
	1.98 – 3.48	0.050 – 0.228	Suiza	
	13 – 19.6	1.3 – 3.9	Finlandia	
	ND	0.010 – 0.70	Japón	Kimura et al, 2005
	1.2 – 2.679	0.022 – 0.069	Austria	Clara et al, 2005
0.381 – 1.13	0.001 – 0.2	Japón	Nakada et al, 2006	
	3.5 – 28	0.81 – 2.1	Alemania	POSEIDON, 2005
	3.1 – 6	1.5 – 2	Austria	
	1.75 – 2		Polonia	
	1.4 – 1.9	0.95 – 1.14	Suiza	
	0.35 – 0.48	0.25 – 0.35	Finlandia	
	0.905 – 4.114	0.030 – 0.80	Japón	Kimura et al, 2005
ND	0.78 – 3.464	Austria	Clara et al, 2005	

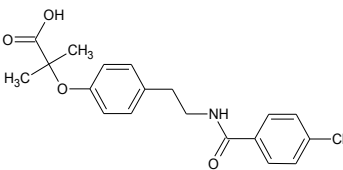
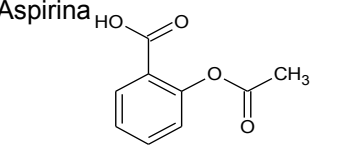
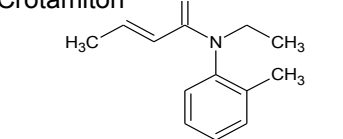
ND = No determinado

Tabla 1.4. Continuación

Compuesto	Concentración en PTAR (µg/L)		Lugar	Fuente
	Influyente	Efluente		
Ketoprofeno 	0.1 – 0.4	0.06 – 0.250	Japón	Nakada et al, 2006
	ND	0.010 – 0.38		Kimura et al, 2005
Naproxeno 	0.03 – 0.3	0.01 – 0.15	Japón	Nakada et al, 2006
	ND	0.010 – 0.17		Kimura et al, 2005
Acido mefenámico 	ND	0.002 – 0.6	Japón	Nakada et al, 2006
		0.010 – 0.1		Kimura et al, 2005
Acido clofibrico 	ND	0.005 – 0.05	Japón	Kimura et al, 2005
17 α etinilestradiol 	0.0019 – 0.0144 ¹	0.0007	Estados Unidos	Drewes et al, 2005
17 β estradiol 	ND	0.001	Estados Unidos	Drewes et al, 2005
	0.01 – 0.04	0.0003 – 0.020	Japón	Nakada et al, 2006
Estrona 	0.026 ¹	0.001-0.027	Estados Unidos	Drewes et al, 2005
Estriol 	0.138 ¹	<0.001	Estados Unidos	Drewes et al, 2005
	0.07 – 0.4	0.0003 – 0.001	Japón	Nakada et al, 2006
Testosterona 	0.019 ¹	0.006	Estados Unidos	Drewes et al, 2005

1 Efluente del sedimentador primario

Tabla 1.4. Continuación

Compuesto	Concentración en PTAR ($\mu\text{g/L}$)		Lugar	Fuente
	Influyente	Efluente		
Bezafibrato 	Influyente PTAR:	Efluente PTAR:		POSEIDON, 2005.
	4.9 – 7.5	2.2 – 4.6	Alemania	
	2.565 – 8.5	0.103 – 0.611	Austria	
	0.78 – 1	ND	Polonia	
	0.42 – 0.97	0.205 – 0.84	Finlandia	
	Influyente PTAR: 1.55 – 7.6	Efluente PTAR: 0.073 – 4.8	Austria	Clara et al, 2005
Aspirina 	Influyente PTAR: 0.4 – 11.2	Efluente PTAR: 0.02 – 0.13	Japón	Nakada et al, 2006
Crotamiton 	Influyente PTAR: 0.3 – 1.1	Efluente de PTAR: 0.2 – 1	Japón	Nakada et al, 2006

ND No detectado

1.2.5 Surfactantes y sus metabolitos

Un surfactante o agente tensoactivo se define como un compuesto químico que reduce la tensión superficial de un líquido o la tensión interfacial de dos líquidos o de un líquido y un sólido, aumentando el contacto entre una fase orgánica hidrofóbica y una fase acuosa. Los surfactantes se clasifican, de acuerdo a su poder de disociación en presencia de un electrolito y de sus propiedades fisicoquímicas. Pueden ser iónicos o no iónicos, y dentro de los iónicos según la carga que posea la parte que presenta la actividad de superficie serán: aniónicos, catiónicos y anfóteros (López, 2004)

Los surfactantes que han sido detectados en aguas residuales y sorbidos en lodos son principalmente los que tienen actividad aniónica, provenientes principalmente de los detergentes, los principales compuestos son: (Environmental Health criteria 169, 1996):

1. Alquilbencen sulfonato de sodio lineal (LAS, por sus nombre en inglés linear alkylbenzene sulfonates) y su metabolitos polares sulfonilcarboxilados, en 1990 el

consumo mundial aproximado fue cerca de 2 millones de toneladas de LAS, 86,000 toneladas de AOS (alpha-olefinas sulfonatadas) y 289,000 toneladas de AS (Alquilsulfatados).

2. Nonilfenoles etoxilados (NPEO, por sus nombres en inglés, nonylphenol ethoxylates) y sus transformaciones hasta la menos polar el 4-n-nonilfenol (4-NP, 4-nonyphenol). Los alquifenoles polietoxilados tienen un consumo global anual de 665,000 toneladas (Ahel, et al, 2000).

1.2.5.1 Nonilfenoles etoxilados

El nonilfenol es un compuesto xenobiótico que consiste en un anillo fenólico y una cadena de nueve carbonos en posición para, ver figura 1.1.a. En condiciones ambiente, es un líquido viscoso con un ligero color pálido inmiscible en agua. Es producido industrialmente por la alquilación del fenol con noveno en condiciones de catálisis ácida (Thiele, et al, 2004). La mezcla técnica obtenida esta compuesta por más de 22 isómeros de monoalquifenoles sustituidos en posición 4 (Wheeler, et al, 1997).

La descarga directa de compuestos nonilfenólicos por el sector industrial fue estimada a un 0.5% (96 toneladas) de la producción total en Canadá en 1996 (Servos et al, 2003). Sin embargo, la principal fuente de nonilfenoles en el ambiente es la degradación de nonilfenoles etoxilados (Soares, et al, 2008). Nonilfenoles etoxilados contienen una cadena etoxilada como se observa en la figura 1.1.b.

Los alquifenoles etoxilados (APEs) se usan en la industria como surfactantes en la manufactura de lana y metales, como emulsificadores en la formación de emulsiones polimerizadas, en la elaboración de detergentes de uso doméstico, humidificadores, agentes dispersantes cosméticos, en la formulación de herbicidas y espermaticidas en la industria anticonceptiva. El consumo global anual de NPEO es de 500,000 toneladas, aproximadamente el 80% de la producción global de APEs, y se estima que el 60% de los NPEO termina en el ambiente acuático (Ahel, et al, 2000).

El mecanismo a través el cual los APEs pueden ser biodegradados involucra la pérdida de grupos etoxi, formando grupos carboxilados y alquilfenoles como NPEO, 4-n-nonilfenol y octilfenoles, sin embargo es conocido que 4-n-nonilfenol y octilfenol son más tóxicos que los mismos compuestos etoxilados y son excelentes mimos de las hormonas estrogénicas (Jonkers et al, 2001).

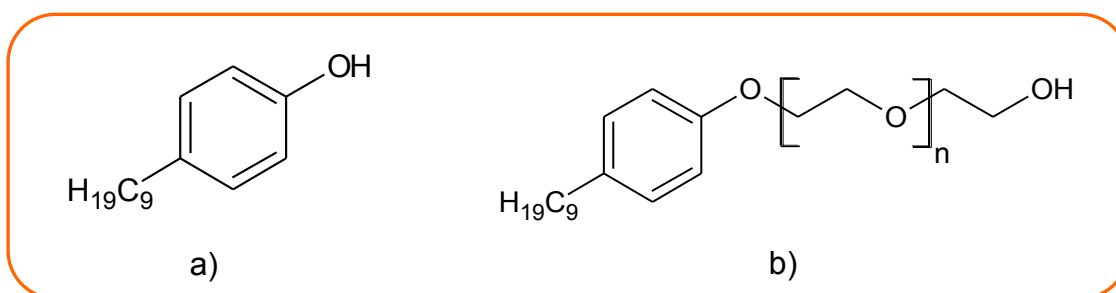


Figura 1.1. Representación de las moléculas químicas a) 4-n-nonilfenol en posición para; b) nonilfenoles etoxilados, donde n toma el valor de 1 a 18.

1.2.1.2 Propiedades físico químicas de APEs

Tomando en cuenta que el comportamiento de los APEs en el medio ambiente está determinado por sus propiedades físico-químicas se enlistan algunas de ellas en la tabla 1.5. La solubilidad en agua varía dependiendo de la longitud de la cadena alquílica (parte hidrofílica de la molécula) y del proceso de fabricación; a medida que aumenta la longitud de la cadena de carbono unida al anillo bencénico disminuye la solubilidad en agua, cuando el número de grupos etoxilados menor a 5 son insolubles en agua o lipofílicos. La solubilidad de nonilfenoles etoxilados con un número de grupos etoxilados entre 1 y 4 está en el rango de entre 3.02 y 9.48mg/L a 20.5°C y los octilfenoles etoxilados con un número de grupos etoxilados entre 1 y 4 la solubilidad va de 8 a 24.5 mg/L, siendo la solubilidad del octilfenol de 12.6 mg/L, que es más grande que la solubilidad de 4-n-nonilfenol de 5.43 mg/L. La capacidad de adsorción en sedimentos es alta ya que los valores logarítmicos para APEs en la escala de octanol/agua ($\log K_{ow}$) están entre 3.9 y 4.48.

Los nonilfenoles (mezcla de isómeros) tiene punto de ebullición de 295°C, punto de fusión de 2°C, punto de inflamación: 140°C (c.c.), temperatura de autoignición: 370°C. densidad relativa (agua = 1) de 0.95, una presión de vapor de 2.07×10^{-2} Pa y una constante de

Henry $8.39 \times 10^{-1} \text{ Pa}\cdot\text{m}^3$ (Soares, et al 2008), el valor de esta constante sugiere que este compuesto orgánico tiene la capacidad de ser semi-volátil en un sistema agua-aire.

Tabla 1.5. Propiedades de alquilfenoles y alquilfenoles etoxilados.

Compuesto endócrino	Peso Molecular	Solubilidad en agua (mg/L a 20°C) ^a	logK _{ow} ^b	Vida media (días) ^c
4-n-nonilfenol	220	5,43	4,48	35 - 58 ^d
Nonilfenol monoetoxilado (NPEO ₁)	264	3,02	4,17	
Nonilfenol dietoxilado (NPEO ₂)	308	3,38	4,21	
Nonilfenol trietoxilado (NPEO ₃)	352	5,88	4,2	
Nonilfenol tetraetoxilado (NPEO ₄)	396	7,65	4,3	
Octilfenol	206	12,6	4,12	8.1 - 51 ^e
Octilfenol monoetoxilado (NPEO ₁)	250	8	4,1	
Octilfenol dietoxilado (NPEO ₂)	294	13,2	4	
Octilfenol trietoxilado (NPEO ₃)	338	18,4	3,9	
Octilfenol tetraetoxilado (NPEO ₄)	384	24,5	3,9	

a. Ahel and Giger (1993a)

b. Coeficiente de partición octanol/agua

c. Vida media en agua de río (día)

d. Ying, et al, 2002

e. Jonson, et al, 2000

1.2.1.3 IMPACTO AMBIENTAL

1.2.1.3.1 Actividad biológica de nonilfenoles

La presencia de tensoactivos en el medio puede ocasionar diversas consecuencias a los individuos que habitan en él, por tanto un aspecto esencial es el estudio de su ecotoxicidad, algunos indicadores de la toxicidad de compuestos son el EC₅₀ (índice que se entiende como la concentración para producir el 50% de efecto agonista en un

organismo), el LC₅₀ (se refiere a la dosis letal media para algún organismo), y el NOEC (concentración máxima esperada que no produzca ningún efecto). En la tabla 1.6 se muestran valores de toxicidad encontrados por diferentes grupos de investigación para nonilfenoles en organismos acuáticos.

Tabla 1.6. Valores de toxicidad para nonilfenoles en organismos acuáticos.

Organismo	Rango de concentraciones tóxicas (µg/L)		Referencia
Daphia magna	(EC ₅₀)	300	Combert, et al, 1993
	(NOEC)	24	
Algas	(EC ₅₀)	25 - 750	Naylor, 1995
Invertebrados	(LC ₅₀)	20 - 1590	Naylor, 1995
Peces	(LC ₅₀)	130 - 1400	Naylor, 1995
Animales marinos (peces, moluscos y crustáceos)	(EC ₅₀)	17 - 195	Lussier, et al 2000
Pseudokirchneriella subcapitata (alga)	(EC ₅₀)	500 - 530	Graff, et al 2003
Littoral zooplankton	(EC ₅₀)	1	O'Hallaran, et al 1999
Fundulus heteroclitus (pez)	(EC ₅₀)	5400	Kelly y DiGiulio, 2000
Larvas recién nacidas - hasta dos semanas	(EC ₅₀)	210	Kelly y DiGiulio, 2000
Larvas de 4 semanas	(EC ₅₀)	260	Kelly y DiGiulio, 2000

Se ha demostrado que los nonilfenoles tienen la capacidad de interferir con el sistema de regulación de diferentes tipos de células bajo diferentes mecanismos:

1. Capacidad de activar la toxicidad en las células respiratorias, probablemente por el cambio de la permeabilidad de la membrana en la mitocondria. EC₅₀ 1.8 mg/L (Argese et al, 1994)
2. Efecto negativo a la actividad de transporte de calcio al retículo sarco plásmico en el esqueleto de células; LC₅₀ 880-2420 mg/L (Michelangeli et al, 1990)
3. Aumentar la proliferación de las células de la glándula mamaria en concentraciones de 0.01 mg/día (Colerangle y Roy, 1996)
4. Retraso en el desarrollo del cuerpo, aumento de mortalidad de larvas y el incremento de la incidencia de hermafroditismo en crassostrea gigas (ostras), en un rango de concentraciones de 0.1 a 10 µg/L (Nice, et al, 2000).

En la literatura se encuentran muchos ejemplos que demuestran la capacidad de los nonilfenoles en interferir con varios tipos de células y de órganos, bajo diferentes mecanismos de acción y lo más importante a tan bajas concentraciones, indicando que los efectos debido a nonilfenoles son diversos e impredecibles a consecuencia de su habilidad a iniciar diferentes respuestas.

La capacidad de disruptor endócrino de los nonilfenoles medido como NOEC se ha encontrado ser frecuentemente bastante alta que las concentraciones encontradas en el medio ambiente. Sin embargo, no significa que los nonilfenoles no estén implicados, ya que en el medio ambiente existe más de un factor de estrés que puede afectar adversamente a un organismo. En el caso de los disruptores endócrinos, se ha demostrado en varias investigaciones que el efecto de dos o más compuestos con capacidad disruptora puede ser aditiva o sinérgica (Kwark, et al, 2001)

Thomas et al (2001) propuso una concentración máxima aceptable de nonilfenoles de 10µg/L, para asegurar y prevenir cualquier efecto tóxico en organismos acuáticos. Sin embargo las guías de la EPA en relación a la calidad del agua establecen la concentración de nonilfenoles en agua dulce debe estar por debajo de 6.6µg/L y en cuerpos de agua salada en 1.7µg/L (Broke y Thursby, 2005).

1.2.1.3.2 Salud humana

En las últimas décadas se han observado fenómenos relacionados con problemas en el sistema endocrino-reproductivo en seres humanos, particularmente en niños, se pueden citar alteraciones de ciertas funciones comportamentales y cognitivas, bajo peso al nacer y pubertad precoz. A pesar de que se cuenta con abundante información de exposición de individuos o poblaciones a compuestos con propiedades disruptoras las evidencias de una asociación entre exposición y enfermedad todavía son controvertidas (Argemi, et al, 2005), ya que algunos investigadores argumentan que no existe riesgo en la salud humana debido al nonilfenol o algún otro compuesto endócrino activo, por las bajas

concentraciones de estos compuestos encontradas en el medio ambiente (Nilsson, et al, 2000; Safe, et al, 2000, Vazquez-Duhalt, et al, 2005). Sin embargo, la sociedad utiliza agua potable con concentraciones significativas de nonilfenoles incluso de hasta 55.3 µg/L (Berryman, et al, 2004), y las consecuencias adversas debidas a la exposición a nonilfenoles puede darse en una infinidad de formas.

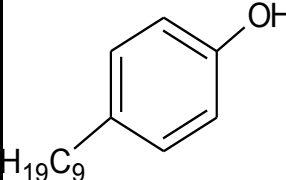
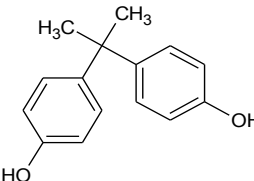
Recchia, et al, 2004 demostraron que el nonilfenol tiene un efecto directo en la activación del estrógeno receptor alfa, el cual induce la proliferación de células en el cáncer de mama. En tanto la exposición humana al nonilfenol es muy difícil de evaluar pero se espera que ocurra después de la ingestión de productos contaminados, como agua, vegetales, leche y carne (Cherry, et al, 2001). El impacto de estos compuestos en seres humanos está en función de muchas variables como los antecedentes genéticos, la edad, la dieta, ocupación, condición general de salud, etc. Sin embargo, estudios recientes han demostrado que la calidad del semen en hombres expuestos a disruptores endócrinos como algunos plaguicidas (Swan et al., 2003) y disolventes (Cherry et al., 2001) disminuye. Muller, et al, 1998 estudiaron el comportamiento de nonilfenol en el organismo humano después de aplicación intravenosa y oral en dos voluntarios usando el isótopo $^{13}\text{C}_6$ – nonilfenol. Resultando que la vida media en la sangre fue de 2 a 3 horas y el 10% del nonilfenol suministrado fue encontrado en las heces y la orina indicando que el resto fue absorbido en el tracto gastrointestinal.

1.2.1.4 Concentraciones de nonilfenoles encontrados en PTAR

Las concentraciones reportadas a nivel mundial de alquilfenoles en diferentes plantas de tratamiento de agua residual se presentan en la tabla 1.7.

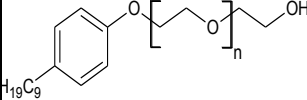
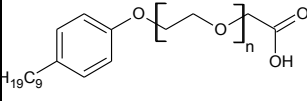
En México se ha reportado la presencia de nonilfenoles en el valle de mezquital aproximadamente con una concentración de 31µg/L (Elizalde, 2003). Y en aguas residuales tomadas del canal de drenaje Emisor Central en un rango de 11 a 22.4µg/L (Gibson et al, 2007).

Tabla 1.7. Concentraciones de surfactantes y sus metabolitos en plantas de tratamiento de aguas residuales.

Compuesto	Concentración en PTAR ($\mu\text{g/L}$)		Lugar	Fuente
	Influyente	Efluente		
<p>4 -n-nonilfenol</p> 	2.2 – 1.6	1.03 – 0.81	Alemania	Schröder, 2006
	1 – 12	ND	Alemania	Lyko et al, 2005
	Promedio de 20 PTARs: 0.5 – 66		Japón	Komori et al, 2006
		Efluente PTAR: 1.31 – 0.05	Diferentes PTAR en Europa	Johnson et al, 2005
		1.7	Japón	Fujita et al 2000
	1.57 – 27.411	0.426 – 4.926	Estados Unidos	Drewes et al, 2005
	560	< 55	Grecia	Fountoulakis et al, 2005
	0.2 – 10.3	0.1 – 0.9	Japón	Nakada et al, 2006
	En biosólidos municipales (mg/Kg):		Estados Unidos	Pryor et al, 2002
	PTAR Syracuse: 1840			
PTAR Ithaca: 1790				
PTAR Cortland: 1480				
PTAR Cayuga: 1240				
PTAR Monroe country: 1130				
<p>Bisfenol A</p> 	0.50 – 14	0.028	Alemania	Lyko et al, 2005
	0.2 – 10.3	0.01 – 0.2	Japón	Nakada et al, 2006
	0.281 – 3.642	0.006 – 0.05	Estados Unidos	Drewes et al, 2005
	Adsorción en lodos de PTAR: 5 – 25			
4-ter octilfenol	Efluente sed. prim. PTAR: 0.3 – 16.7	Efluente PTAR: 0.049 – 0.180	Estados Unidos	Drewes et al, 2005

ND = No detectado

Tabla 1.7. Continuación.

Compuesto	Concentración en PTAR ($\mu\text{g/L}$)		Lugar	Fuente
	Influyente	Efluente		
 Nonilfenol etoxilado (NPnEO)	n=4 – 18 : 1035	n=4-18 : 245	Japón	Fujita et al, 2000
	n=1 – 3 : 938	n=1-3 : 8.7		
	NPnEO; n=1-15 : 22.1 – 243.1	NPnEO; n=1-15 : 0.5 – 7.7	Japón	Komori et al, 2006
	NPnEO en influente 14 PTARs: 4 – 30	Efluente 14 PTARs: 0.6 - 7.2	Francia	Huyard et al, 2006
	NPnEO en influente de 5 plantas: 0.2 – 7	Efluente PTAR: 0.7 – 5.6	Noruega	Vogelsang et al, 2006
	0.03 – 4	0.02 – 0.15	Japón	Nakada et al, 2006
 Nonilfenol carboxilado (NPnEC)	En ríos NPnEO; n=1-2 : 0.05 – 0.3	Efluente en PTAR NPnEO; n=1-2 : 1 – 5	Croacia	Ahel et al, 2000
	NPnEC; n=1 – 3 : 25.8	NPnEC; n=1 – 3 : 34.1	Japón	Fujita et al, 2000
NPnEC; n=1-10 : 0.74 – 12.27	NPnEC; n=1-10 : 1.97 – 43.16	Japón	Komori et al, 2006	
		ND	Japón	Fujita et al, 2000
BrNPnEO; n=1 – 2 : 0.1				
CINPnEO; n=1 – 2 : 4				
BrNPnEC; n=1 – 2 : 0.9				
CINPnEC; n=1 – 2 : 3.3				

ND no detectado

1.3 PTAR en México

Las PTAR por lo general están diseñadas para manejar desechos humanos de origen natural, sobre todo mediante la acción degradadora de microorganismos aclimatados, la coagulación-floculación de sólidos suspendidos; y algunas veces se hace uso de un tratamiento terciario (por ejemplo oxidación química/ultravioleta, UV). Sin embargo debido

a que los compuestos disruptores endócrinos están presentes en bajas concentraciones y cada compuesto tiene diferentes propiedades físico-químicas las tasas de remoción y/o degradación en las plantas de tratamiento de aguas residuales mediante el uso de tecnología convencional es variante y bajo en la mayoría de los casos.

En México se colecta en las redes de alcantarillado municipal un caudal de 203m³/s de aguas residuales, del cual el 27.6% (56.14 m³/s) reciben tratamiento a través de las 1077 plantas de tratamiento de agua residual que existen en México, siendo el principal proceso de tratamiento los llamados lodos activados, los cuales tratan el 40.7% del agua tratada en el país, (CNA, 2004), ver tabla 1.8.

Tabla 1.8. Principales procesos en las plantas de tratamiento de aguas residuales en México.

Proceso	Plantas		Capacidad Instalada		Gasto Tratado	
	no.	%	l/s	%	l/s	%
Biodiscos	8	0,7	754,00	0,9	548	0,9
Dual	3	0,3	3300,00	3,9	2.863,70	4,8
Filtros Biológicos	32	2,7	2297,00	2,7	1.766,80	3
Laguna de estabilización	510	42,8	16014,08	19	11.757,90	19,5
Lagunas aireadas	12	1	5487,00	6,5	3.977,60	6,6
Lodos activados	259	22	36238,80	43,2	24.393,35	40,7
Primario	13	1,1	3171,60	3,8	2.465,20	4,1
Primario Avanzado	16	1,4	11235,00	13,4	8.940,80	14,9
RAFA	59	5	1455,60	1,7	215,00	0,4
Reactor enzimático	35	3	89,70	0,1	68,70	0,1
Tanque Imhoff	51	4,3	666,50	0,8	459,00	0,7
Tanque séptico	65	5,5	368,10	0,4	248,50	0,4
Wetland	48	4,1	302,90	0,4	205,60	0,3
Zanjas de oxidación	30	2,6	2618,00	3,1	2.078,60	3,5
Otros	41	3,5	333,20	0,4	253,80	0,4
TOTAL	1.182		84.331		60.242,55	

En el Distrito Federal se tienen instaladas 30 plantas de tratamiento de aguas residuales diseñadas para tratar un gasto instalado de 6,809 L/s, y actualmente tratan un caudal de operación de 3,790 L/s, que corresponden al 6.3% del agua tratada en todo el país, ver tabla 1.9. En Querétaro existen 51 plantas que tratan un gasto de operación de 657.4 L/s, ver tabla 8b. Se visitaron 5 plantas de tratamiento en el Distrito Federal y dos plantas de tratamiento en el Estado de Querétaro.

Tabla 1.9. Desglose de los procesos en las plantas de tratamientos en el Distrito Federal y la Ciudad de Querétaro.

a) PTAR en el Distrito Federal		
Proceso	No. de plantas	Gasto de operación (L/s)
Lodos Activados	26	3.714
Primario Avanzado	2	33
RAFA	1	25
Otros	1	18
TOTAL	30	3.790

b) PTAR en Querétaro		
Proceso	No. de plantas	Gasto de operación (L/s)
Filtros biológicos	5	418
Lodos Activados	3	135
Primario	1	16
RAFA	37	56,4
Reactor enzimático	4	6
Zanjas de oxidación	1	26
TOTAL	51	657,4

Las plantas de tratamiento visitadas en el Distrito Federal, fueron: PTAR de Chapultepec, de Ciudad Universitaria, la de Cerro de la Estrella y la de San Juan de Aragón que utilizan procesos de lodos activados, también se visitó la PTAR de San Andrés Mixquic que opera bajo un proceso físico-químico. En Querétaro se visitó la PTAR de Santa Rosa y la PTAR del campus de la UNAM en Juriquilla, que se manejan con sistema de lodos activados.

2. Justificación

La contaminación con microcontaminantes (compuestos disruptores endocrinos) ha originado un impacto negativo sobre la salud humana y el medio ambiente, principalmente de especies acuáticas expuestas de forma directa y constante a estos contaminantes en pequeñas cantidades, ocasionando cambios en el sistema endocrino (Clara *et al.* 2005).

En Europa se estableció en la nueva Directiva Marco del Agua (2000/60/CE) para el control progresivo de los denominados contaminantes emergentes o microcontaminantes tales como fármacos, plaguicidas, metabolitos de surfactantes, compuestos que afectan el sistema endocrino (CDEs, por sus siglas en inglés), etc. Esta directiva establece que la concentración de nonilfenoles carboetoxilados no debe de rebasar $0.33\mu\text{g/L}$, para no poner a afectar la vida de los animales acuáticos o de los seres vivos. La mayoría de los CDEs son de origen antropogénico y los principales puntos de descarga de CDEs son los efluentes de las plantas de tratamiento de aguas residuales e industriales (Kimura *et al.* 2005). Las plantas de tratamiento de agua residual en otros países alcanzan a remover entre el 50 al 90% de 4-n-nonilfenol y entre el 20 y 96% de nonilfenoles etoxilados.

Determinar la aportación de microcontaminantes a través de las plantas de tratamiento de agua residual al medio ambiente en México ayudará a concebir la magnitud del nivel de estos compuestos presentes en nuestras aguas y así poder tomar medidas precautorias necesarias para disminuir las concentraciones presentes a través de implementación de nuevas tecnologías en las plantas ya existentes, legislación precautoria y disminución en el uso de estos compuestos por parte las industrias.

3. Objetivos y alcances

3.1 Objetivo general

Evaluar la remoción de nonilfenoles y de 4-n-nonilfenol en plantas de tratamiento de aguas residuales municipales, a través de su cuantificación en el influente y efluente.

3.1.1 Objetivos particulares

- Desarrollar la metodología analítica para la determinación y cuantificación de 4-n-nonilfenol y nonilfenoles en lodos y agua residual.
- Cuantificar la concentración de nonilfenoles y 4-n-nonilfenol en el influente y efluente de siete plantas de tratamiento de agua residual (PTAR):
- Comparar la remoción de nonilfenoles y 4-n-nonilfenol entre los procesos de lodos activados y proceso físico-químico con lodos activados.

3.2 Alcances

Este trabajo se delimita al muestreo de las siguientes plantas de tratamiento de agua residual:

- PTAR de Ciudad Universitaria
- PTAR de Chapultepec
- PTAR Cerro de la Estrella
- PTAR de San Juan de Aragón
- PTAR de San Andrés Mixquic
- PTAR de Santa Rosa Jáuregui
- PTAR Campus UNAM, Juriquilla

4. Metodología

4.1 PTAR muestreadas

A continuación se describe cada una de las plantas de tratamiento de agua residual muestreadas.

4.1.1 Planta de tratamiento de aguas residuales de Chapultepec

Esta planta se encuentra ubicada en la lateral sur de Periférico entre Paso de Reforma y Ferrocarril a Cuernavaca, delegación Miguel Hidalgo, México, D.F. Esta planta está diseñada para trabajar con una capacidad de 160 L/s, actualmente trabaja con una capacidad de 80 L/s.

Descripción del proceso. Se cuentan con rejillas que tienen una pulgada de separación, seguido del desarenador donde se lleva a dos unidades a través del sistema de bombeo. La unidad uno cuenta con un tanque de remoción de grasas y aceites, localizado antes del sedimentador primario, la segunda unidad no cuenta con este tanque, el sedimentador primario en ambas unidades cuentan con sistemas de rastreo y el tiempo hidráulico en el sedimentador es de 1.3 a 2h. El reactor biológico en la unidad 1 es de forma circular y en la unidad 2 es de forma rectangular. Ambos reactores con una profundidad de 4m. La aereación se da a través de difusores de filtro fino. El tiempo de retención hidráulica es de aproximadamente 4h. Se trata de tener una relación F/M entre 0.3-0.5. El agua pasa a través del sedimentador secundario el cual tiene sistema de rastras de madera, después al tanque de cloración con tiempo de contacto de una hora, la cloración se hace con hipoclorito de sodio al 13% y finalmente al tanque de almacenamiento.

La fuente de abastecimiento de agua residual a la planta es la red de drenaje de la zona residencial de Lomas de Chapultepec. Se tienen tres colectores de donde proviene el agua de influente a la planta ubicados en Bosgos, Virreyes y 100 casitas.

El agua tratada de esta planta se usa para riego de áreas verdes y llenado de lagos del Bosque de Chapultepec.

4.1.2 Planta de tratamiento de aguas residuales de Ciudad Universitaria (CU)

La planta de tratamiento de CU se encuentra localizada en Ciudad Universitaria UNAM, Circuito Interno S/N, Delegación Coyoacán, México, D.F. Esta planta cuenta con un proceso de lodos activados, la planta está diseñada para tratar con una capacidad instalada de 60 L/s, actualmente la planta trabaja opera al 80% de esta capacidad.

Descripción de la planta. Cuenta con rejillas y el agua pasa al sistema de bombeo que deja al agua directo al desarenador, en este se divide el flujo en tres, la mitad del caudal va al reactor de lodos activados el tiempo de residencia hidráulica es de 3h, de aquí va a sedimentador secundario circular, y de aquí se va al tanque de cloración en donde el tiempo de contacto con hipoclorito de sodio es de 30 minutos.

El influente a la planta proviene del drenaje de Ciudad Universitaria y de la colonia Copilco el Alto. El uso del agua tratada es para riego de áreas verdes de la propia Universidad.

4.1.3 Planta de tratamiento de aguas residuales Cerro de la Estrella

Esta planta se encuentra localizada en Calzada San Lorenzo S/N, Colonia Paraje San Juan, Delegación Iztapalapa, México, D.F. Esta planta es una de las más grandes en todo el país, se maneja con un proceso de lodos activados y tiene una capacidad instalada de 4000 L/s, actualmente opera con un gasto de 2100 L/s.

Descripción de la planta. Se cuentan con un sistema de rejillas, seguido de un canal de parshall, el cual distribuye el agua residual a 8 unidades que trabajan en paralelo, cada unidad consta de sedimentador primario de 55 x 10 x 4 m, seguido del reactor de lodos activados de 90 x 20 x 4 m, sedimentador secundario de 60 x 20 x 4 m, el tiempo de retención hidráulica dentro del reactor es de 6h. Después del sedimentador secundario se pasa el agua a través de filtros de arena y enseguida se da la cloración de agua, el tiempo de contacto con el hipoclorito es de 30 minutos y es distribuido, no se cuenta con tanque de almacenamiento de agua tratada.

El uso del agua tratada se destina a riego agrícola, riego de áreas verdes, para la chinampería y para la industria.

4.1.4. Planta de tratamiento de aguas residuales de San Juan de Aragón

Esta planta se encuentra localizada en San Juan de Aragón delegación Gustavo A. Madero, México, D.F. Se maneja a través de un sistema de lodos activados convencional, con capacidad instalada de 500 L/s con un gasto de operación de 238 L/s.

Descripción del proceso. Se tienen rejillas con limpieza mecánica cada 8 horas, se tienen dos módulos, cada uno cuenta con sedimentador primario con una capacidad de 125 L/s, y tiempo de retención 3 horas. Seguido se encuentra el tratamiento biológico – aerobio, en donde el tiempo de retención es de 5 horas, después se pasa al sedimentador secundario, donde existe un desnatador. Finalmente pasa al tanque de cloración, con hipoclorito de sodio, donde el tiempo de contacto es de 45 minutos y el agua es almacenada en un tanque con capacidad para 15 millones de litros, este tanque se limpia cada 8 días y cada 4 meses se vacía para su limpieza a fondo.

El agua de influente proviene del Gran Canal a través de los colectores de Oceanía y el de la avenida 503. El uso que se le da a esta agua ya tratada es de riego de áreas verdes y llenado del lago.

4.1.5 Planta de tratamiento de aguas residuales de San Andrés Mixquic

La planta se encuentra localizada en San Andrés Mixquic, delegación de Tlahuac, México, D.F. Esta planta trabaja con un proceso primario avanzado, agregan sulfato de aluminio como agente floculador-coagulador, después de esta adición pasa a través de un sistema biológico (lodos activados), tiene una capacidad instalada y gasto de operación de 30L/s.

Descripción de la planta. El agua a la planta pasa por un sistema de rejillas que desembocan a un tanque de bombeo, el cual alimenta a un tanque de coagulación/floculación donde se lleva a cabo la adición de sulfato de aluminio. Manejan

un tiempo de residencia del agua en este tanque de 30 a 40 minutos y después entra al reactor biológico, el cual tiene un tiempo de residencia de 3.5 a 4h y pasa al sedimentador secundario y finalmente al tanque de cloración, el cual se hace con hipoclorito de sodio.

El agua tratada tiene como destino principal el riego de hortalizas, sin embargo el restante de esta agua es vertida al río de San Buena Aventura.

4.1.6. Planta de tratamiento de aguas residuales de Santa Rosa.

La planta se encuentra localizada en Santa Rosa de Jáuregui, Querétaro. Esta planta trabaja bajo un proceso de lodos activados, esta planta tiene una capacidad instalada y un costo de operación de 30L/s.

Descripción de la planta. El agua entra a un bypass el cual lleva a un sistema de rejillas y desarenador, después es bombeado hacia un tanque desengrasador, le sigue dos reactores biológicos de 8 x 19 x 3.5m en el cual el agua tiene un tiempo de residencia de 4h, pasa al sedimentador secundario y finalmente al tanque de cloración con hipoclorito de sodio. Esta planta cuenta con un sistema de tratamiento de lodos activados el cual consiste en desecar el lodo y adicionar polímero para su estabilización.

El agua cruda es proveniente de la población de Santa Rosa de Jáuregui y el agua tratada se destina al riego de áreas verdes.

4.1.7 Planta de tratamiento de aguas residuales del Campus de la UNAM, Juriquilla.

La planta se encuentra localizada en Boulevard Juriquilla 3001, Juriquilla, Querétaro, dentro del campus de la UNAM.

Descripción de la planta. En el influente se tiene un sistema de rejillas y un tanque sedimentador primario, el agua pasa a un reactor de lodos activados de 4 x 4 x 3.5m y le

sigue un reactor de lecho móvil de 1 x 4 x 3.5m, pasa al sedimentador secundario, y después al tanque de cloración.

El agua proviene del alcantarillado de los institutos propios del campus y el agua tratada se vierte al sistema de drenaje.

En la tabla 4.1, se hace un resumen de los detalles operacionales de las plantas de tratamiento visitadas para la obtención de muestras y llevar a cabo la cuantificación de nonilfenoles.

Tabla 4.1. Detalles operacionales de las plantas de tratamiento de agua residual que se incluyen en este estudio

PTAR	Tipo de proceso	Flujo (m ³ /d)	TRH en el reactor biológico (h)
San Andrés, Mixquic Ciudad Universitaria	Tratamiento químico con tratamiento biológico	2592	3,5
Cerro de la Estrella	Tratamiento biológico - lodos activados	4147,2	3
Chapultepec	Tratamiento biológico - lodos activados	181440	6
San Juan de Aragón	Tratamiento biológico - lodos activados	6912	4
Santa Rosa de Jauregui	Tratamiento biológico - lodos activados	20563,2	5
Campus UNAM, Juriquilla	Tratamiento biológico - lodos activados con lecho móvil	2592	4
		345,6	6,2

4.2 Muestreo

Se realizaron dos muestreos a cada una de las plantas de tratamiento de agua residual, tomando muestras por triplicado de un litro en el influente y en el efluente de las plantas. La toma de muestra se realizó con un recipiente de plástico, el cual se sumergió en la entrada y salida de la planta, a través de un embudo se llenaron los recipientes de vidrio color ámbar, una vez llenos se taparon los recipientes con sello de teflón y enseguida la taparrosca del frasco. Los frascos previamente etiquetados se colocaron en una hielera para la transportación hasta el laboratorio. Las muestras se mantuvieron aproximadamente a 4°C.

Se trabajó con un blanco de travesía en cada una de las visitas, con el fin de detectar alguna posible contaminación en el trayecto (frascos ineficientemente lavados o reactivos contaminados). El blanco de travesía se preparó en el laboratorio con agua destilada (libre de analito) y se transportó al campo junto con los frascos para la toma de muestras y de regreso al laboratorio con las muestras colectadas.

En cada una de los puntos se midió temperatura y pH para tener un seguimiento de estos parámetros.

4.3 Reactivos y materiales utilizados

Todos los reactivos utilizados fueron de grado analítico a menos de que se especifique lo contrario.

Metanol y acetona fueron suministrados por J.T. Baker, el hexano y acetato de etilo por Merck, el éter dietílico, sulfato de sodio anhidro y la piridina por Fluka y el ácido sulfúrico por Merck.

El 4-n-nonilfenol fue proveído por Riedel – de Haën y los nonilfenoles grado técnico por Aldrich.

Bisfenol F fue proveído por Fluka, el reactivo derivatizante BSTFA – TMCS 1% fue comprado en REGIS, U.S.A y los cartuchos OASIS HLB fueron suministrados por WATER.

Viales color ámbar de 1mL y frascos de 1L color ámbar ambos con sellos de teflón, material de vidrio sólo para uso de nonilfenoles, termómetro de uso común, potenciómetro ORION 3 STAR pH portable, parrilla ACCUBLOCK Digital Dry Bath de Ladnet Internacional, Inc.

4.4 Evaluación de metodologías analíticas

Con la finalidad de implementar una metodología analítica confiable para que ayudase a determinar la concentración de nonilfenoles y 4-n-nonilfenol en las PTAR se evaluaron las metodologías de microextracción y extracción en fase sólida, para la determinación de los compuestos de estudio en agua residual. Para la extracción de los compuestos de estudio en lodos activados se analizó haciendo extracción con ultrasonido y extracción líquido-líquido. Y se experimentó con diferentes condiciones en la reacción derivación.

4.4.1 Análisis y cuantificación de muestras acuosas por Extracción en fase sólida (EFS)

El uso de la extracción en fase sólida es una técnica que permite limpiar y/o concentrar muestras de análisis. En este caso, la metodología consistió en filtrar 300mL de muestra de agua residual con filtros GF/A, se acidificó con ácido sulfúrico a un pH entre 2 y 3, una vez hecho esto y haciendo uso de una cámara de vacío la muestra se hace pasar a través de cartuchos OASIS HLB de 200 mg / 5 mL. La cámara de vacío sirve para regular la

velocidad por la cual el agua pasa a través de los cartuchos, manteniéndose en un rango de 1.5 a 2 mL/min.

Los cartuchos recibieron un acondicionamiento previo al paso de la muestra, el cual constó de adicionar 5 mL de acetona y después 5 mL de agua destilada. Una vez acondicionados los cartuchos se hace pasar la muestra de agua residual. Al final los cartuchos se lavan con 2 mL de agua destilada y son secados a vacío por una hora.

Los cartuchos son eluidos con 6 mL de acetona, solvente polar que arrastra los compuestos de interés sorbidos en el material de empaque de los cartuchos, el eluente se evapora bajo corriente de nitrógeno y se lleva a cabo la derivación e inyección al cromatógrafo de gases con detector de espectrómetro de masas (CG-MS.)

Se utilizó un cromatógrafo de masas Agilent Technologies 6890N acoplado a un espectrofotómetro de masas Agilent Technologies 5975, con una columna HP5MS 30 m x 0.25 mm x 0.25 micron, con las siguientes condiciones cromatográficas: Temperatura de inyector de 250 °C, la temperatura de la línea de transferencia de 270°C, la temperatura de la fuente de impacto de electrones del espectrómetro se fijó en 250 °C, la energía de ionización de 70 eV, la rampa en el incremento de temperatura en el horno empezó en 120 °C por un minuto, se incrementó a 230 °C a una velocidad de 15 °C por minuto y posteriormente se incrementa a 260 °C a una velocidad de 30 °C/min y finalmente se conservó a 260 °C por 8 minutos. El gas acarreador fue helio con una velocidad de 1 mL/min. Para detectar los analitos se utilizó inicialmente el cromatógrafo en modo scan m/z 50-550, una vez identificados los analitos se realizaron los análisis en modo SIM

El orden en la programación de las secuencias en el CG-MS fue la siguiente: Primero analizar los blancos de trayectoria y posteriormente se hizo el análisis del agua de las PTAR para determinar la presencia de nonilfenoles, primero la inyección de los efluentes, dejando al final los influentes. Haciendo inyecciones de soluciones estándares de 4-n-nonilfenol y de nonilfenoles para verificar la curva de calibración y la linealidad de respuesta con frecuencia.

Posteriormente con la abundancia de iones como respuesta del cromatógrafo y las curvas de calibración se calculó la concentración de 4-n-nonilfenol y nonilfenoles presentes en las muestras provenientes de las diferentes PTAR.

El análisis de agua obtenida de las plantas de tratamiento de agua residual se hizo por triplicado en el influente y en el efluente de cada una de las plantas y éstas se visitaron dos veces para tener un seguimiento.

4.4.2 Metodología seguida para microextracción en fase sólida

Esta técnica consistió en extraer el 4-n-nonilfenol con una fibra de PDMS (polidimetilsulfonada) colocada en un porta fibra de SUPELCO, empleando una solución de 25 µg/L.

Se tomaron 9.5 mL de muestra con analito y se acidificó a pH = 2 con ácido sulfúrico al 2%. Se sumergió la fibra en la solución a 30 °C y agitación de 500 rpm por una hora con agitador magnético. Se inyectó la fibra en el cromatógrafo para que se desorbiera la cantidad de 4-n-nonilfenol, bajo las siguientes condiciones cromatográficas, tiempo de desorción de 3 min, temperatura de desorción de 280 °C, temperatura de la línea de transferencia a 280 °C, el EI a 250 °C, la energía de ionización a 70 eV. El programa de temperatura del horno fue: 50 °C por 4 minutos, se incrementa a 140°C a una velocidad de 20°C/min, se conserva esta temperatura 1 minuto y después se incrementa la temperatura a 280 °C por 8 minutos. El gas acarreador es Helio a 55kPa. Y se utiliza en modo SIM para cuantificación, con inyección en modo splitless.

4.4.3 Extracción de 4-n-nonilfenol en lodos activados

Las muestras de lodos activados con los cuales se corrieron estos experimentos fueron tomadas de la PTAR de Ciudad Universitaria. La preparación de la muestra fue la siguiente: Se tomaron 50 mL de lodos activados y se adicionó solución estándar de 4-n-

nonilfenol para obtener una concentración de 20 µg/L, cada matraz se mantuvo a 180 rev/min en un agitador orbital con la finalidad de que el 4-n-nonilfenol alcanzara el equilibrio entre la solución y el lodo activado. Después se siguieron dos esquemas de extracción, extracción con uso de solventes y EFS, descritas en los apartados 4.4.3.1 y 4.4.3.2 respectivamente.

4.4.3.1 Extracción de 4-n-nonilfenol en lodos activados mediante el uso de solventes

Se tomaron 10 mL de lodos activados dopados con 4-n-nonilfenol, los cuales se centrifugaron a 3000 rpm por 5 min, donde se separaron fases. A la fase acuosa se adicionó 2 mL de acetato de etilo por cada 5 mL de muestra, se agitó en vortex por 5 min, se separaron fases haciendo uso de la centrifuga (3000 rpm, 5 min), se separó el acetato y se volvió adicionar 2 mL de acetato de etilo a la muestra.

Al lodo activado centrifugado se adicionaron 6 mL de mezcla de acetona/n-hexano (1:1), y se llevó a cabo la extracción en un ultrasonicador por 20 min, el extracto recuperado se centrifugó y se adicionaron 2 mL de acetato de etilo, se agitó por 5min en un mezclador vortex, se centrifugó a 3000 rpm por 5 min con el fin de tener una mejor separación de fases y poder separar el acetato de etilo del resto.

Se agregó sulfato de sodio anhidro al extracto de acetato de etilo con 4-n-nonilfenol, para eliminar el exceso de agua. Se evaporó a sequedad bajo corriente de nitrógeno y se llevo acabo la derivación.

4.4.3.2 Extracción de 4-n-nonilfenol en lodos activados con extracción en fase sólida

Se tomaron 10 mL de lodos activados previamente dopados con 4-n-nonilfenol, se centrifugó a 3000 rpm por 5 min, donde se separaron el agua del lodo activado.

Al agua que es separada en la centrifuga (sobrenadante) no se le hace algún tratamiento y es pasado directo por los cartuchos, para estos experimentos se utilizaron cartuchos C₁₈.

Para la extracción al lodo activado se adiciona 6 mL de mezcla de acetona/n-hexano (1:1), y se coloca en el ultrasonicador por 20 min y se centrifuga, el extracto se evapora a 2 mL y se agregan 8 mL de agua destilada. Estos 10 mL se hicieron pasar a través de los cartuchos para la concentración de 4-n-nonilfenol.

Una vez pasada las muestras por los cartuchos, estos se dejan secar a vacío por una hora, para después ser eluidos con 6 mL de acetona, este solvente arrastra el 4-n-nonilfenol y el eluente es obtenido en tubos de vidrio, el cual se seca bajo corriente de nitrógeno y después se derivatiza. A continuación se lleva a un volumen de 1 mL con acetato de etilo y se inyecta 1 μ L al cromatógrafo de gases-espectrofotómetro de masas.

4.5 Derivatización

En este caso, la derivatización es la adición de un compuesto de peso molecular alto a los compuestos orgánicos de estudio, cuya finalidad es la sustitución del sitio activo de las moléculas orgánicas proporcionándole a éstas mayor volatilidad que determinará la movilidad de los analitos en la columna del cromatógrafo. Se conocen un gran número de reacciones de derivación, algunos de los más utilizados en el análisis de muestras ambientales son las de acetilación, metilación y silanización.

La silanización, es probablemente el esquema de derivación más usado para CG, en el cual el hidrógeno activo de la molécula, en este caso del 4-n-nonilfenol y nonilfenoles, es sustituido por un grupo trimetilsilil (TMS). En la figura 4.1 se representa la reacción que se lleva a cabo con el compuesto de estudio.

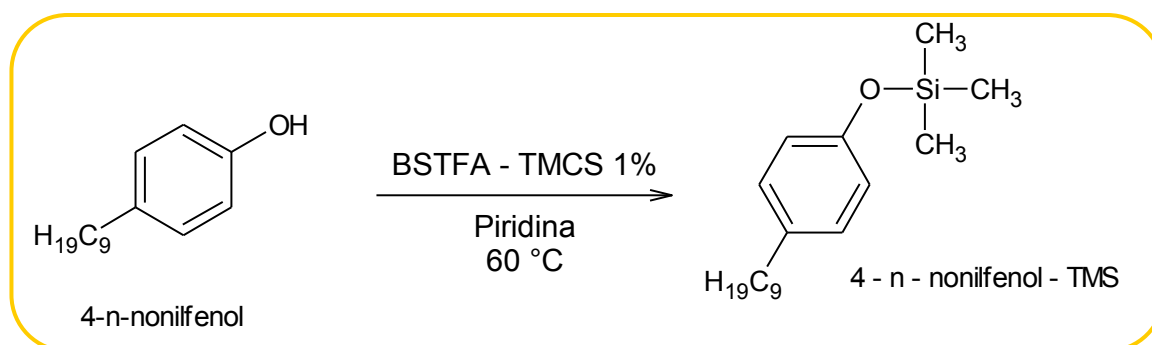


Figura 4.1. Reacción de silanización de 4-n-nonilfenol.

5. Resultados

5.1. Microextracción en fase sólida (MFS) para muestra acuosa.

Siguiendo la metodología planteada en el punto 4.4.2 se obtuvieron respuestas ambiguas, no se detectó una señal propia de 4-n-nonilfenol, ya que a pesar de que no se adicionó las solución de la mezcla de isómeros de nonilfenoles se obtuvo respuesta de estos en el tiempo 15.4 al 16.2 min, como se puede observar en la figura 5.1. Una posible razón por la cual sucedió esto fue la cantidad de muestra, sin embargo tomar más muestra significa no poder hacer análisis posteriores para muestras pequeñas. Se sugiere hacer pruebas en headspace y con reacción de derivación. No se siguió analizando muestras con esta metodología debido a la no detección del 4-n-nonilfenol.

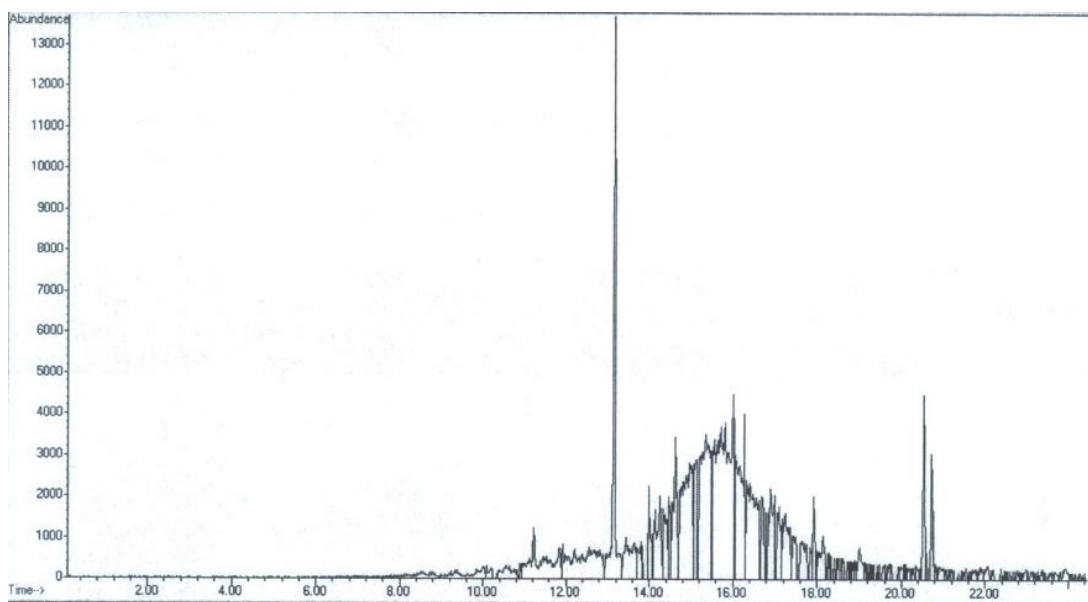


Figura 5.1. Cromatograma obtenido de 4-n-nonilfenol por MFS

5.2. Derivatización

El derivatizante utilizado fue el N,O-bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida y trimetilcloro silano, 99:1 v/v (BSTFA-TMCS 1%), en base a lo reportado por Ballesteros et al, (2006) y Yang (2007).

Se evaluó el método con 30 y 50 μL de derivatizante en ausencia y presencia de piridina, que tiene la función de catalizador, (Gotidou et al, 2007; Standford y Weinberg, 2007) en dos niveles 10 y 50 μL de piridina. La reacción se llevó a cabo a 60 $^{\circ}\text{C}$ con tiempo de reacción de 20 minutos.

5.2.1 30 μL de derivatizante BSTFA-TMCS (1%) sin catalizador.

Se analizaron muestras por triplicado a la misma concentración, haciendo cuatro inyecciones de cada una de las muestras al cromatógrafo.

Para este caso se pudo identificar el compuesto de estudio, se muestra el cromatograma en la figura 5.2. Se obtuvo un coeficiente de variación del 24%, entendiendo coeficiente de variación como la desviación estándar entre el promedio de las respuestas obtenidas multiplicado por cien, ver ecuación 1.

$$C.V.(%) = \left(\frac{\text{Desv.Estándar}}{\text{Pr omedio}} \right) :100 \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde:

C.V. es el coeficiente de variación, dado en porcentaje.

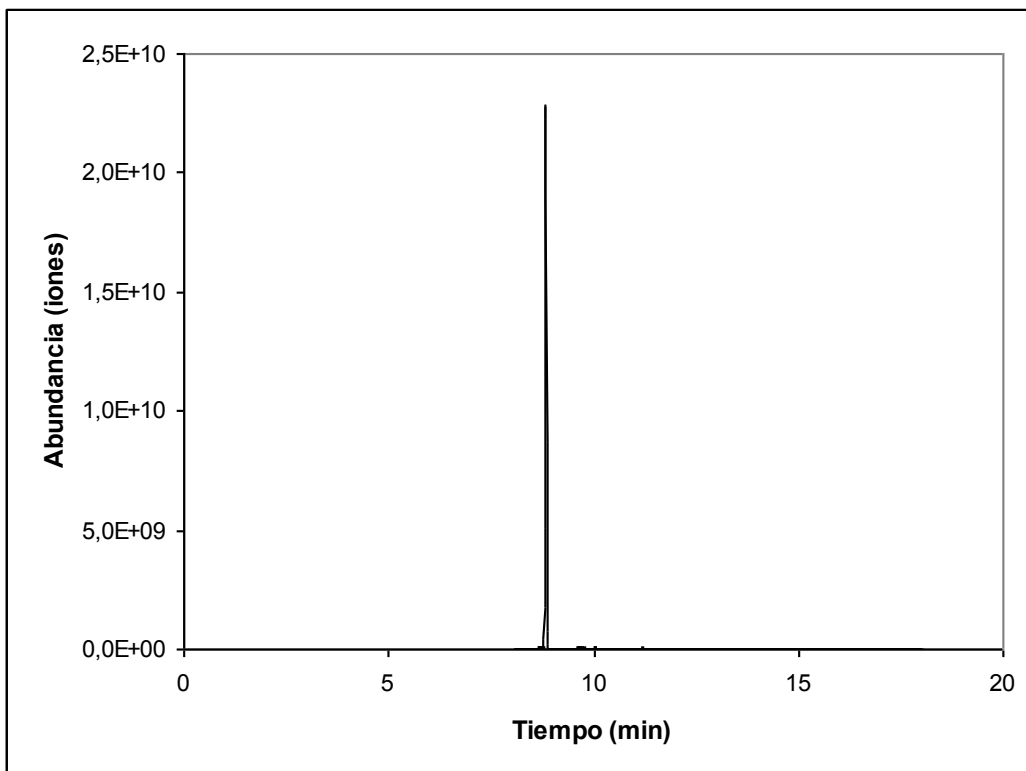


Figura 5.2. Cromatograma de estándar de 4-n-nonilfenol, al tiempo 8.825 min.

Se fijó mantener un coeficiente de variación igual o menor al 10% para tener un cierto grado de confiabilidad en la metodología; para el caso de 30 μ L de BSTFA-TMCS (1%) sin catalizador se obtuvo un C.V. elevado, se consideró inicialmente que la variación era mayor debido a que el tiempo de reacción no era suficiente para tener una reacción al 100%, por lo cual se experimentó con diferentes tiempos de reacción con un 0.1 μ g de 4-n-nonilfenol.

En la figura 5.3 se muestran los resultados obtenidos en el lapso de tiempo de 0.33 a 3 horas, como se puede observar no hay consistencia en los resultados, no hay alguna tendencia o comportamiento conforme avanza el tiempo de reacción; dado lo anterior se adicionó piridina, como agente catalizador y se llevó a cabo la reacción completa en menor tiempo y así reducir la variabilidad del método. Por lo que los experimentos posteriores se realizaron por 20 minutos de reacción.

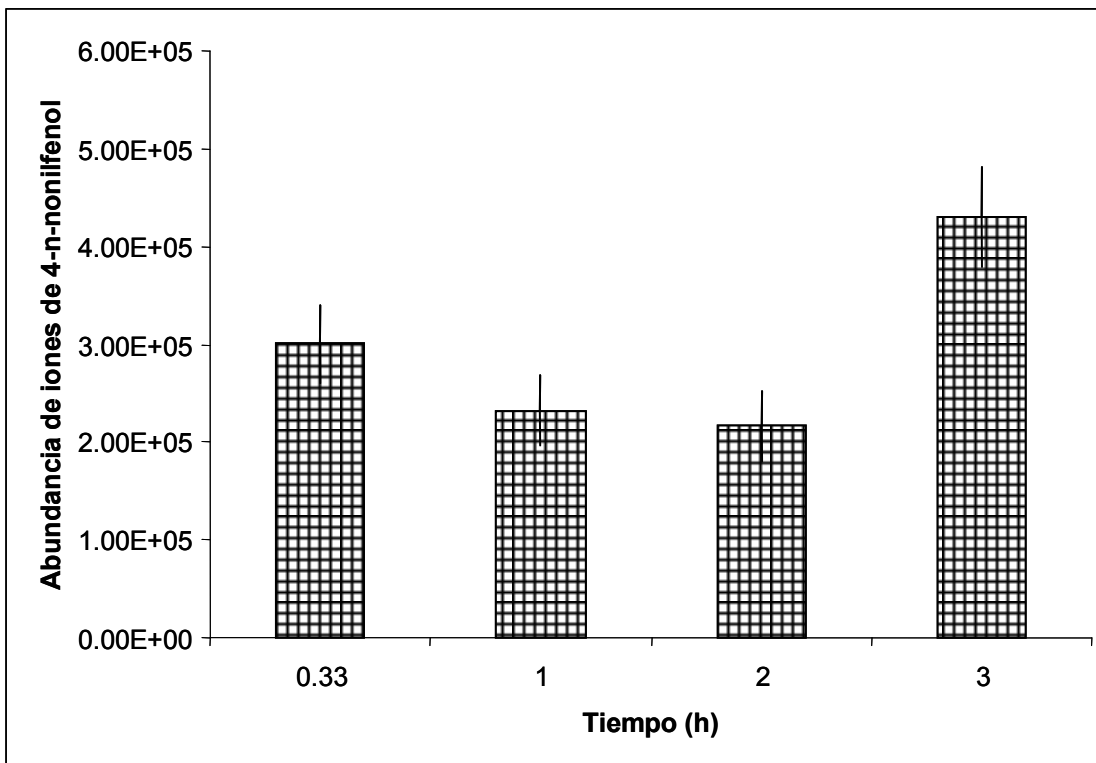


Figura 5.3. Abundancia de iones de 4-n-nonilfenol derivatizado frente a diferentes tiempos de reacción y la desviación estándar, experimentos por duplicado.

5.2.2 Derivatización: 30 μ L de BSTFA-TMCS (1%) y 10 μ L de piridina.

Se analizaron muestras por triplicado a la misma concentración, se realizaron cuatro inyecciones de cada una de las muestras al cromatógrafo.

Se obtuvo un coeficiente de variabilidad del 18%; con lo que, la adición de piridina produce una menor variación en la obtención de área como respuesta del CG-MS. Sin embargo, no es un resultado con el cual se puedan obtener determinaciones de concentraciones confiables de muestras reales, y se decidió aumentar la cantidad de derivatizante y de catalizador.

5.2.3 Derivatización: 50 μ L de BSTFA-TMCS (1%) y 50 μ L de piridina.

Bajo el mismo esquema de reacción, se obtuvo un coeficiente de variabilidad fue del 10%, con lo cual es un valor satisfactorio para poder trabajar bajo estas condiciones de derivación las muestras que se obtengan de las plantas de tratamiento.

En la figura 5.4 se representa esquemáticamente los resultados obtenidos en cada caso de derivación, pudiéndose observar que al aumentar la cantidad de derivatizante y de piridina aumenta la reproducibilidad de la metodología, al mismo tiempo que la respuesta en abundancia de iones dada por el cromatógrafo aumenta, las abundancias para cada uno de los casos fueron: caso 1) 298,348; caso 2) 148,500 y caso 3) 333,563. Se escogió la relación 50/50 μ L de derivatizante y catalizador porque da una mayor abundancia en respuesta y una menor variabilidad en los resultados.

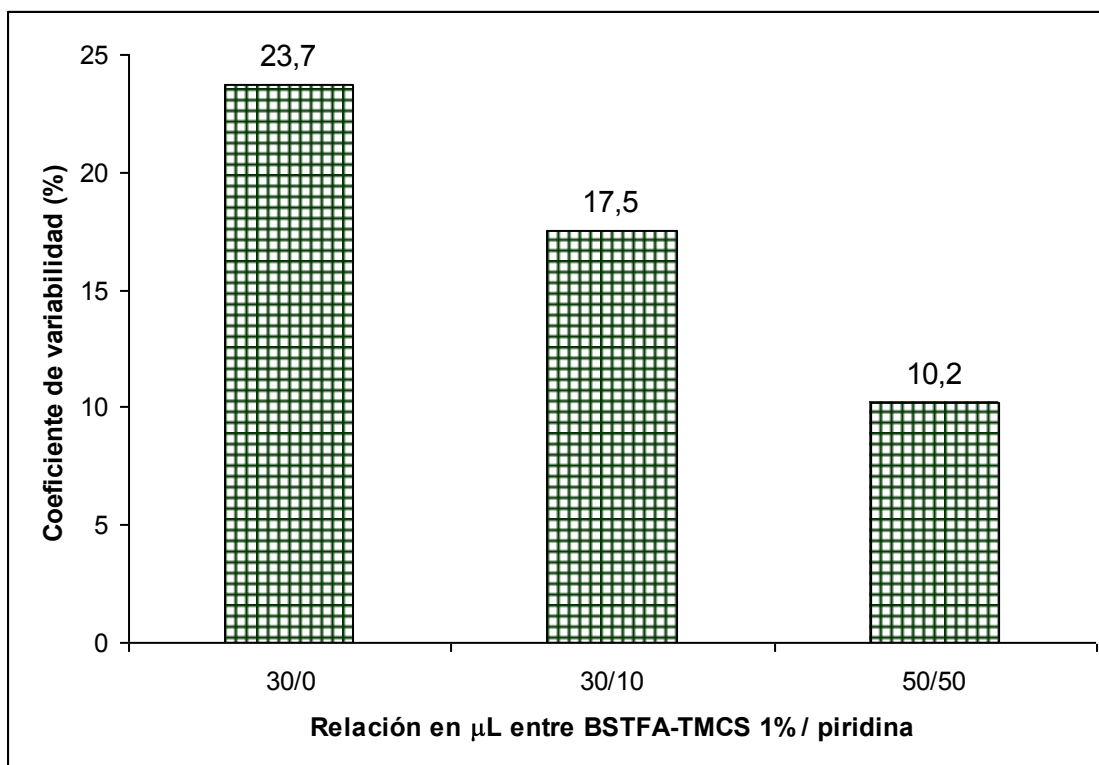


Figura 5.4. Incremento de la reproducibilidad del método al adicionar catalizador.

Con las condiciones cromatográficas mencionadas en el punto 4.4.1 y la relación de 50/50 μL de derivatizante y catalizador se llevaron a cabo las inyecciones de las soluciones estándar de nonilfenoles, 4-n-nonilfenol y bisfenol F con la finalidad de conocer los picos característicos, tiempos de retención y en modo SIM los iones que identifican a cada uno de los compuestos. Los cromatogramas de cada uno de los estándares se muestran en la figura 5.5.

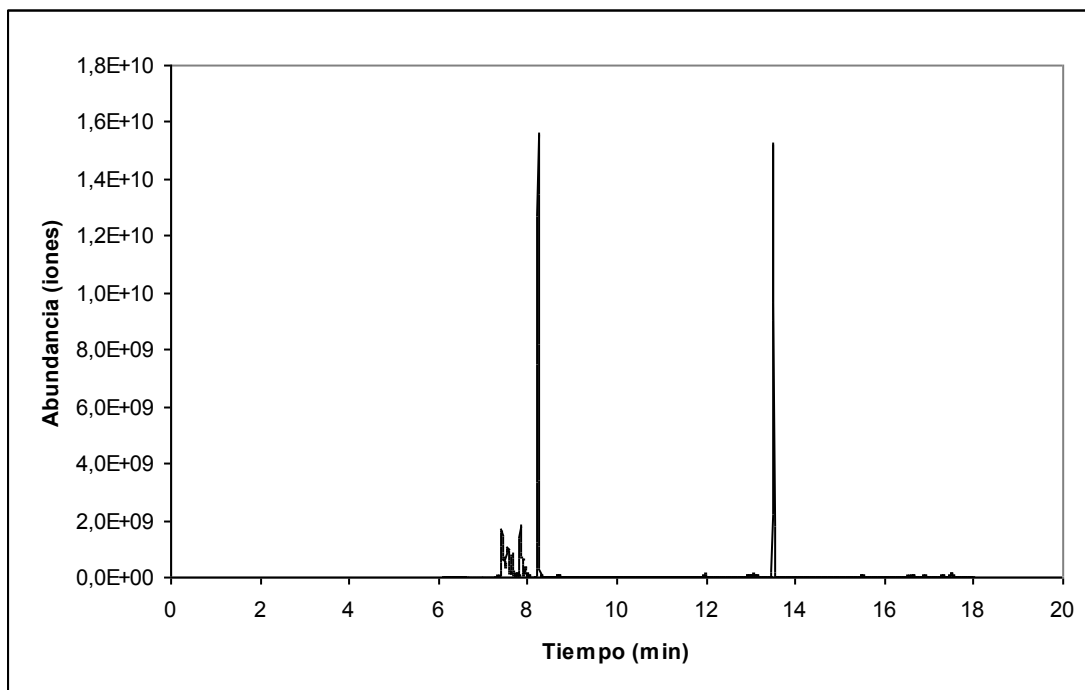


Figura 5.5. Cromatograma de estándares de la mezcla de isómero de nonilfenoles del minuto 7.40 al 8, 4-n-nonilfenol en el minuto 8.83 y bisfenol F en el minuto 13.5.

El estándar de nonilfenoles grado técnico se presenta comercialmente como una mezcla de isómeros, dando como respuesta en el cromatograma un conjunto de señales que aparecen entre los 7.4 y 8.0 minutos. El 4-n-nonilfenol aparece entre el minuto 8.8 y 8.9, el bisfenol F en el minuto 13.5. La diferencia en los tiempos de retención es debido a los programas de temperatura empleados. Antes y después de este tiempo se observan picos más pequeños que no serán considerados, ya que por su tamaño pueden introducir error en las mediciones al confundirse con el ruido de fondo.

La reacción probable que se lleva a cabo por el impacto de iones dentro del CG-MS, se muestra en la figura 5.6, en donde se va desprendiendo un grupo metil de la cadena alquílica por cada impacto, disminuyendo el peso molecular de la molécula. La figura 5.7 muestra el espectro de masas obtenido de la inyección de una solución estándar de 4-n-nonilfenol. Por lo cual se seleccionan los iones 292 y 179 para identificar 4-n-nonilfenol, donde el 292 corresponde al peso molecular del 4-n-nonilfenol-TMS y el 179 corresponde al peso molecular del radical 4-metilfenol-TMS,

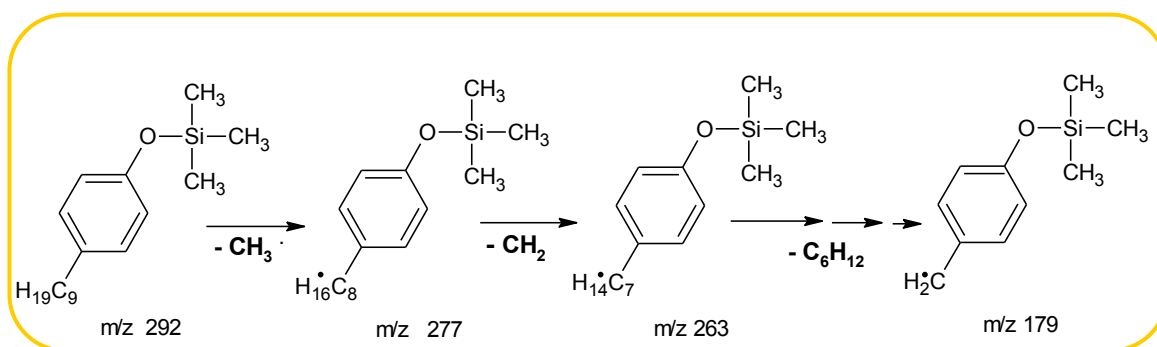


Figura 5.6. Impacto por iones en el espectrómetro de masas y fracciones resultantes.

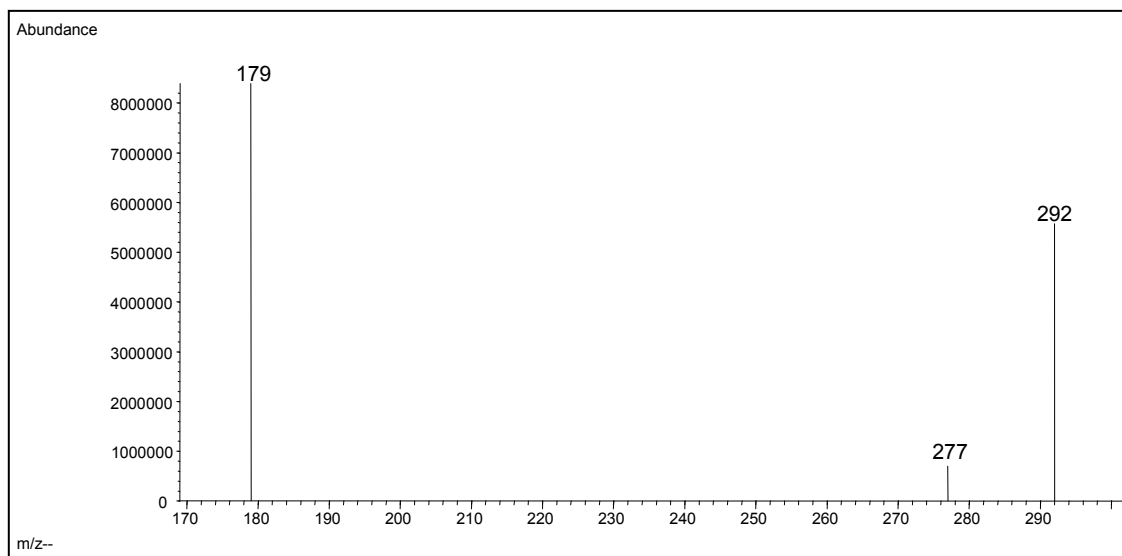


Figura 5.7. Espectro de masas de una solución de 4-n-nonilfenol.

De esta forma se seleccionaron los iones de mayor abundancia tanto para bisfenol F como nonilfenoles, aunque este último la medición y presencia de estos se realizó principalmente por la presencia del grupo de picos característicos.

5.3 Curvas de calibración para la extracción en fase sólida (EFS) de muestras acuosas

Para 4-n-nonilfenol se preparó una solución de 520 µg/L, de la cual se realizó curva de calibración.

Desarrollo. De esta solución se tomaron 192.5, 384.5, 769, 1538.5, 3077 µL y se agregaron a 300 mL de agua destilada, se agregó 1 mL de una solución de Bisfenol F a una concentración de 200 µg/L que sirvió como solución de seguimiento. Se hizo pasar la muestra a través de filtros GF/A (Whatman), los filtros se limpiaron con 0.5 mL de metanol que fue adicionado a la muestra. Enseguida se pasó el agua a través de los cartuchos OASIS HLB 5 mL previamente acondicionados con 5 mL de acetona y 5 mL de agua destilada, con la ayuda de una cámara de vacío proporcionada por SUPELCO, manteniendo una velocidad de aproximadamente 1.5 – 2 mL/min. Al terminar de pasar la muestra el cartucho fue lavado con 2 mL de agua destilada y secados por 1 h, se almacenaron a 4 °C por la noche. Al siguiente día se eluyeron con 6mL de acetona y el eluyente se evaporó a sequedad bajo corriente de nitrógeno. Se llevó a cabo la derivación adicionando 50 µL de BSTFA-TMCS (1%) y 50 µL de piridina, se agitó por un minuto en vortex y se colocó en la parrilla ACCUBLOCK a 60 °C por 20 minutos, después de la reacción los 100 µL se pasaron a un inserto, el cual se colocó en el CG-MS

Para preparar el estándar y curva de calibración para la mezcla de nonilfenoles, se utilizó un reactivo de grado analítico técnico de nonilfenoles y se prepararon una solución de 450 µg/L de la cual se tomaron 12.5, 25, 50 y 100 µL, y se siguió el mismo desarrollo que para 4-n-nonilfenol.

La respuesta obtenida en el CG-MS en abundancia de iones del analito y se gráfico contra la cantidad puesta al inicio en la muestra. Estos datos se ajustaron a una regresión lineal, y se obtuvieron relaciones que nos indican la concentración en microgramos de analito.

Las soluciones estándar de cada compuesto fueron preparadas en metanol y almacenadas en frascos color ámbar a 4°C hasta que fueron usados.

A continuación se dan a conocer los parámetros de reproducibilidad, linealidad y límite de detección y cuantificación del método empleado, así como la forma en que se obtuvieron.

5.3.1 Reproducibilidad del método

La reproducibilidad del método, definida como el grado de concordancia entre determinaciones independientes de soluciones con una concentración conocida (Miller, 1993), se evaluó analizando soluciones de 4-n-nonilfenol de la misma concentración y utilizando un estándar de seguimiento, el bisfenol F.

Las pruebas se realizaron con una solución de 4-n-nonilfenol a una concentración de 1.6 $\mu\text{g/L}$ en 300 mL de agua destilada. Las soluciones se prepararon en frascos color ámbar y se llevó a cabo la extracción en fase sólida, la derivación y la inyección al CG-MS como se ha comentado. De los resultados obtenidos se determinó la desviación estándar y el coeficiente de variabilidad (C.V.), obtenido de la misma forma que en el apartado 6.2, dando un C.V. de un 11.1%. La recuperación del analito por este método es del $87.1\% \pm 9.1$.

5.3.2. Linealidad del método

Se estableció un intervalo de 0.1 a 80 $\mu\text{g/L}$ para 4-n-nonilfenol, según la literatura es el rango en el que se encuentra presentes en otros países, ver tabla 1.7. Primero se hizo un intervalo de linealidad de 0.1 a 1.6 $\mu\text{g/L}$, empleando una concentración de bisfenol F de 200 ng. Cada intervalo se evaluó por triplicado obteniéndose un coeficiente de variación máximo de 13%, al que puede atribuirse los bajos valores obtenidos para los coeficientes de determinación. El segundo intervalo fue de 5 a 80 $\mu\text{g/L}$ donde la variación máxima fue de 8.5%, en la figura 5.8.a, se unen estos dos intervalos formando una sola curva de calibración.

Para nonilfenoles se realizó una curva de calibración de 91 a 890 µg/L, con un coeficiente de variación máximo de 4.6%, ver figura 5.8.b.

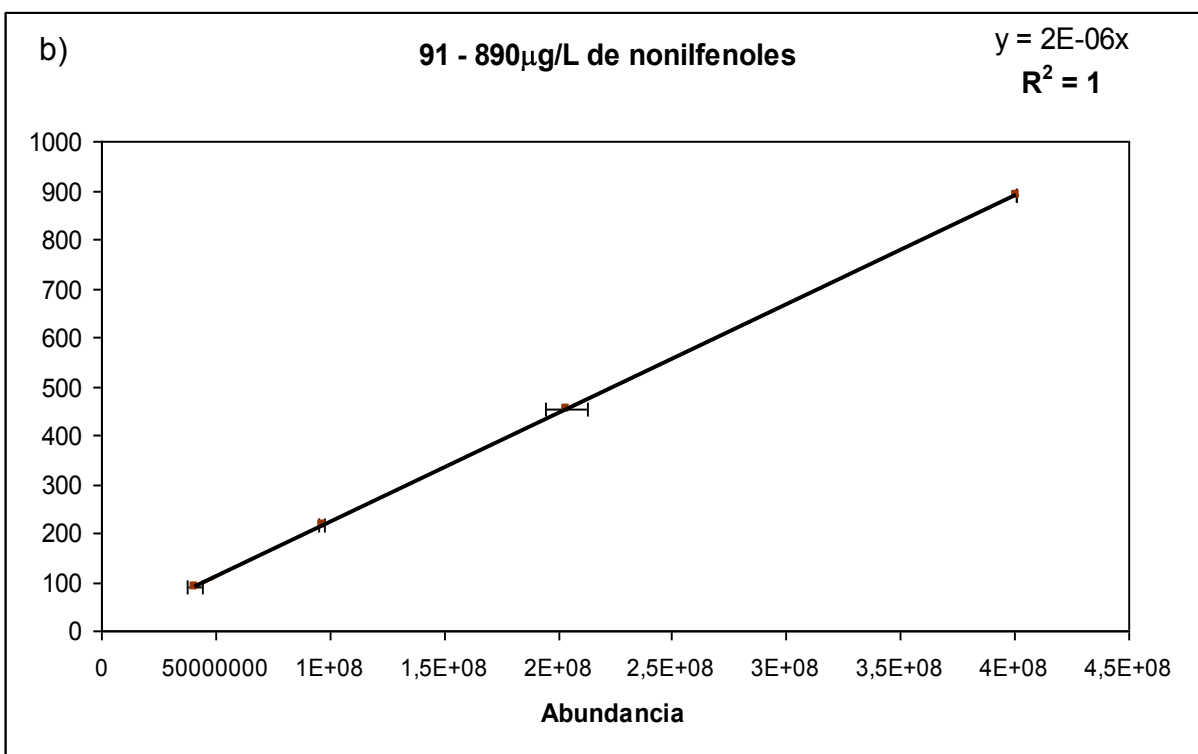
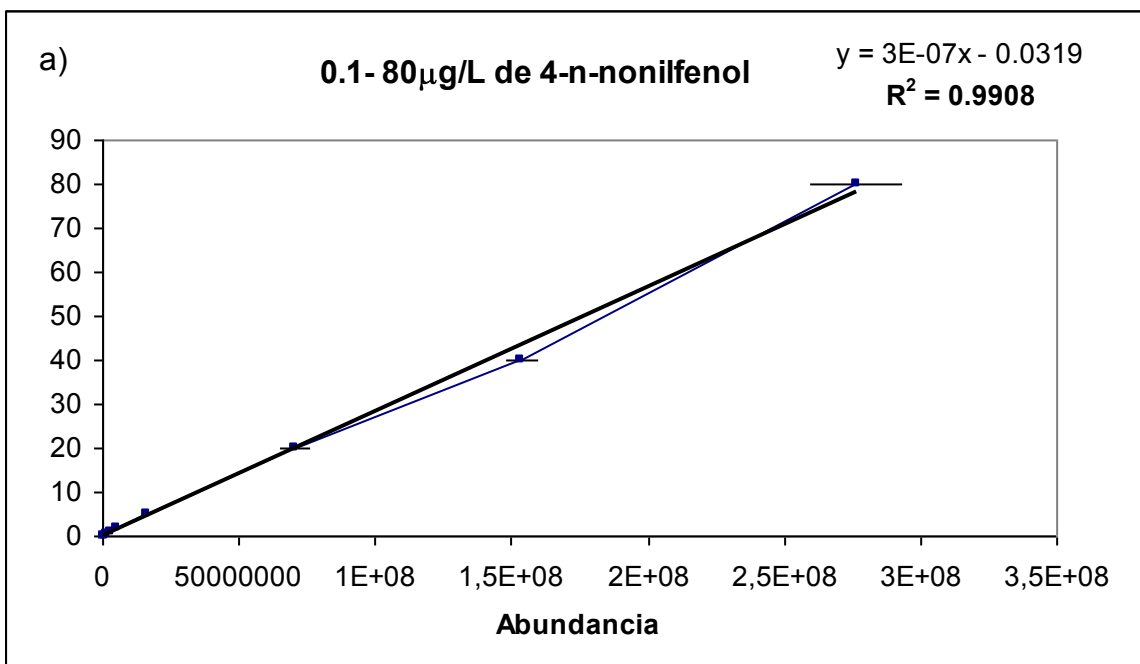


Figura 5.8. a) Curva de linealidad para 4-n-nonilfenol de 0.1 a 1.6 µg/L y de 5 a 80µg/L. b) Curva de linealidad de nonilfenoles de 91 a 890µg/L.

5.3.3 Límites de detección y cuantificación del método

El límite de detección (LDD) se define como la cantidad o concentración mínima de sustancia que puede ser detectada con fiabilidad por un método analítico determinado. El límite de cuantificación indica el valor a partir del cual es posible hacer una afirmación cuantitativa del resultado de una medición, con una determinada incertidumbre.

El criterio para calcular el límite de detección y cuantificación fue calculado incluyendo el límite de decisión $CC\alpha$ y la capacidad de detección $CC\beta$. El límite de decisión es límite a partir del cual se puede concluir con una probabilidad de error α que una muestra no es conforme y la capacidad de detección es el contenido mínimo de la sustancia que puede ser detectado, identificado o cuantificado en una muestra, con una probabilidad de error β (EU Comisión Decisión no. 2002/657/EC, 2002). Estos límites se calcularon con $CC\alpha$ ($\alpha = 5\%$) y $CC\beta$ ($\beta = 5\%$), y los valores obtenidos se muestran en la tabla 5.1.

Tabla 5.1. Límites de detección y cuantificación de la metodología analítica propuesta.

Compuesto	Límite de detección ($\mu\text{g/L}$)	Límite de cuantificación ($\mu\text{g/L}$)
4-n-nonilfenol	0,166	0,552
Nonilfenoles	17,28	57,6

5.4 Extracción de 4-n-nonilfenol de lodos activados

Los nonilfenoles son compuestos con un $\log K_{ow}$ entre 4.3 y 4.48, ver tabla 1.5, debido a lo cual se encuentran en mayor concentración sorbidos en sedimentos del medio ambiente y en las plantas de tratamiento en los lodos activados. Por ello se realizó una serie de

extracciones de 4-n-nonilfenol en lodos activados para conocer las concentraciones de los compuestos en cuestión y poder realizar un balance de materia.

5.4.1 Extracción de 4-n-nonilfenol en lodos activados mediante el uso de solventes

Siguiendo la metodología planteada en el punto 4.4.3.1, se obtuvo un coeficiente de variación del 21%. El porcentaje de recuperación es muy bajo 1.5%, se tiene que llevar a cabo otro tipo de extracción. Y el 84% de la concentración recuperada se encuentra en el lodo activado, por lo cual, se comprueba que este compuesto es muy hidrofóbico.

5.4.2 Extracción de 4-n-nonilfenol en lodos activados con extracción en fase sólida

Se llevó acabo el procedimiento establecido en el punto 4.4.3.2 obteniéndose un porcentaje de recuperación entre el 2 y el 6%. El coeficiente de variabilidad promedio es del 17%. Y se observa el comportamiento del 4-n-nonilfenol en sorberse en el lodo activado, para estos experimentos se sorbió el 87%.

Por lo cual se concluye que el procedimiento en general hecho en la primera extracción con el ultrasonicador no es adecuada para hacer extracciones de estos compuestos presentes en el orden de microgramos por litro, por lo que no se podrá llevar acabo la medición de la concentración en lodos activados y realizar un balance de materia.

5.5 Análisis y cuantificación de PTAR de Ciudad Universitaria y Campus UNAM, Juriquilla.

Se realizaron muestreos a la PTAR de Ciudad Universitaria en agosto y octubre, con una temperatura media de 22 °C en el agua de influente como en el efluente, con pH en el influente de 8 y en el efluente de 7.5, los resultados obtenidos se muestran en la figura 5.9, una de las explicaciones de que el primer muestreo realizado a finales de agosto se tiene una menor concentración de nonilfenoles y de 4-n-nonilfenol es porque es temporada de lluvias y el día anterior a la toma de muestra y durante toda la noche estuvo lloviendo, sin embargo en el segundo muestreo la concentración de nonilfenoles es de 14,586 µg/L, que es demasiado alto. Está planta tiene un influente característico debido a que en Ciudad Universitaria se lleva acabo investigación, y los surfactantes son usados en diversos estudios de investigación, por ejemplo en la remediación de suelos, por lo cual se tiene entradas inusuales de estos tensoactivos.

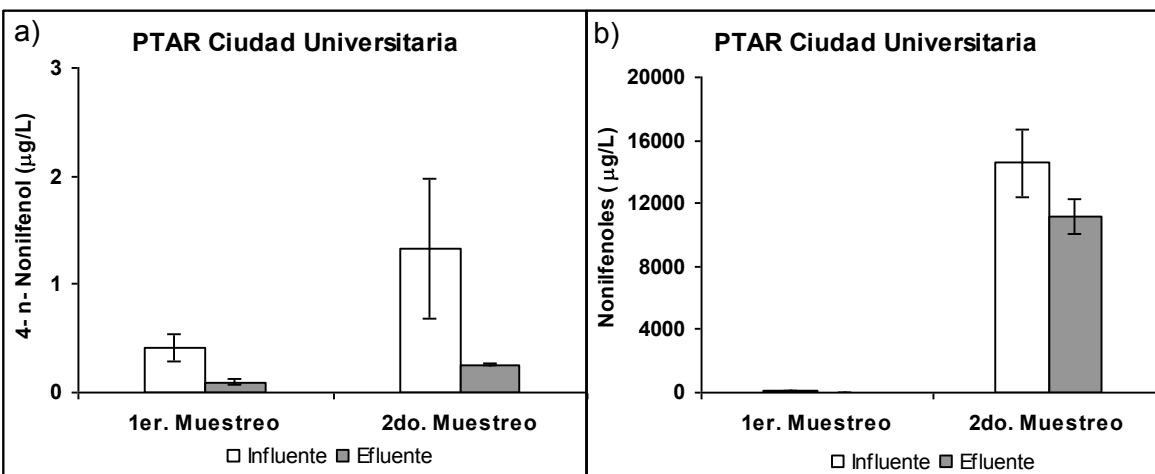


Figura 5.9. a) Concentración de 4-n-nonilfenol (µg/L); b) Concentración de nonilfenoles (µg/L), de la planta de Ciudad Universitaria.

Las muestras de la PTAR del campus de UNAM Juriquilla se tomaron en febrero, y la temperatura fue de 24 °C en el influente y 23 °C en el efluente, el pH fue de 8 en el influente y 7.8 en el efluente, los resultados se observan en la figura 5.10, en está planta

encontramos que la cantidad de nonilfenoles más alta es de 326 $\mu\text{g/L}$ sin embargo se observa que en el efluente de nonilfenoles en ambos muestreos es de 4 y 3.7 $\mu\text{g/L}$, en cuanto al 4-n-nonilfenol tiene efluente de 0.04 y 0.01 $\mu\text{g/L}$.

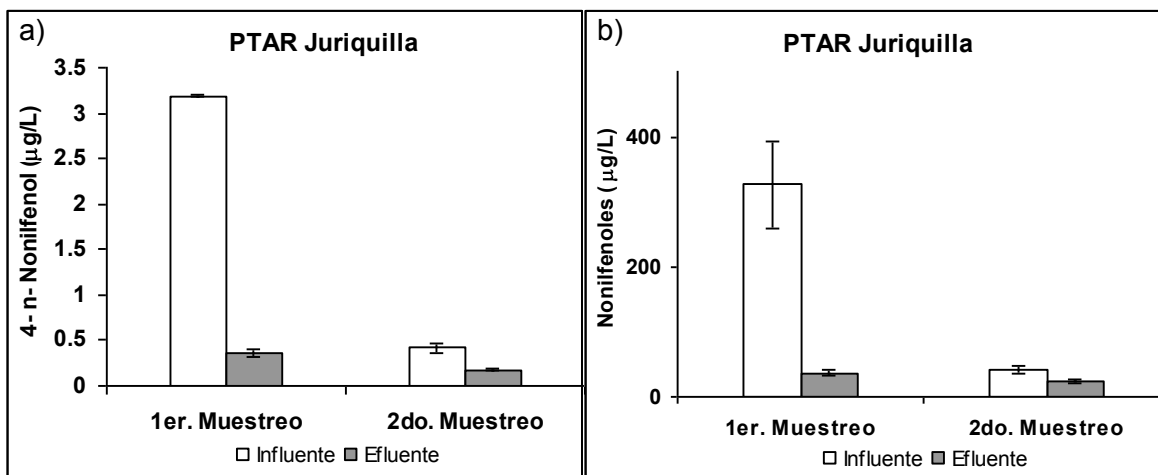


Figura 5.10. a) Concentración de 4-n-nonilfenol ($\mu\text{g/L}$); b) Concentración de nonilfenoles ($\mu\text{g/L}$) en PTAR del campus de la UNAM en Juriquilla.

5.6 Análisis y cuantificación de PTAR de Cerro de la Estrella, San Juan de Aragón, Chapultepec y Santa Rosa.

Estás plantas trabajan con lodos activados convencionales, e influentes completamente municipales. En la tabla 5.2 se recopilan las temperaturas y pH promedio de influentes y efluentes a las plantas de tratamiento de agua residual. La concentración de 4-n-nonilfenol la concentración en el influente varía de 0.05 a 3.1 $\mu\text{g/L}$ y para el efluente de 0.01 a 0.47 $\mu\text{g/L}$, la concentración de nonilfenoles en el influente varía en un rango de 3.3 a 1134 $\mu\text{g/L}$ y para el efluente de 0.16 a 725.4 $\mu\text{g/L}$, como se muestra en la figura 5.11, la concentración de estos compuestos en las aguas residuales depende del período en el que se tomó las muestras, tiempo de lluvias (agosto a septiembre) o fuera de este período.

Tabla 5.2. Temperaturas y pH promedio de afluentes e efluentes de PTAR.

PTAR	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)		pH	
	Influente	Efluente	Influente	Efluente
Cerro de la Estrella	22	21	7.5	7
San Juan de Aragón	23	21	8	7.5
Chapultepec	21	20	7.5	7
Santa Rosa	22	21	8	7.5

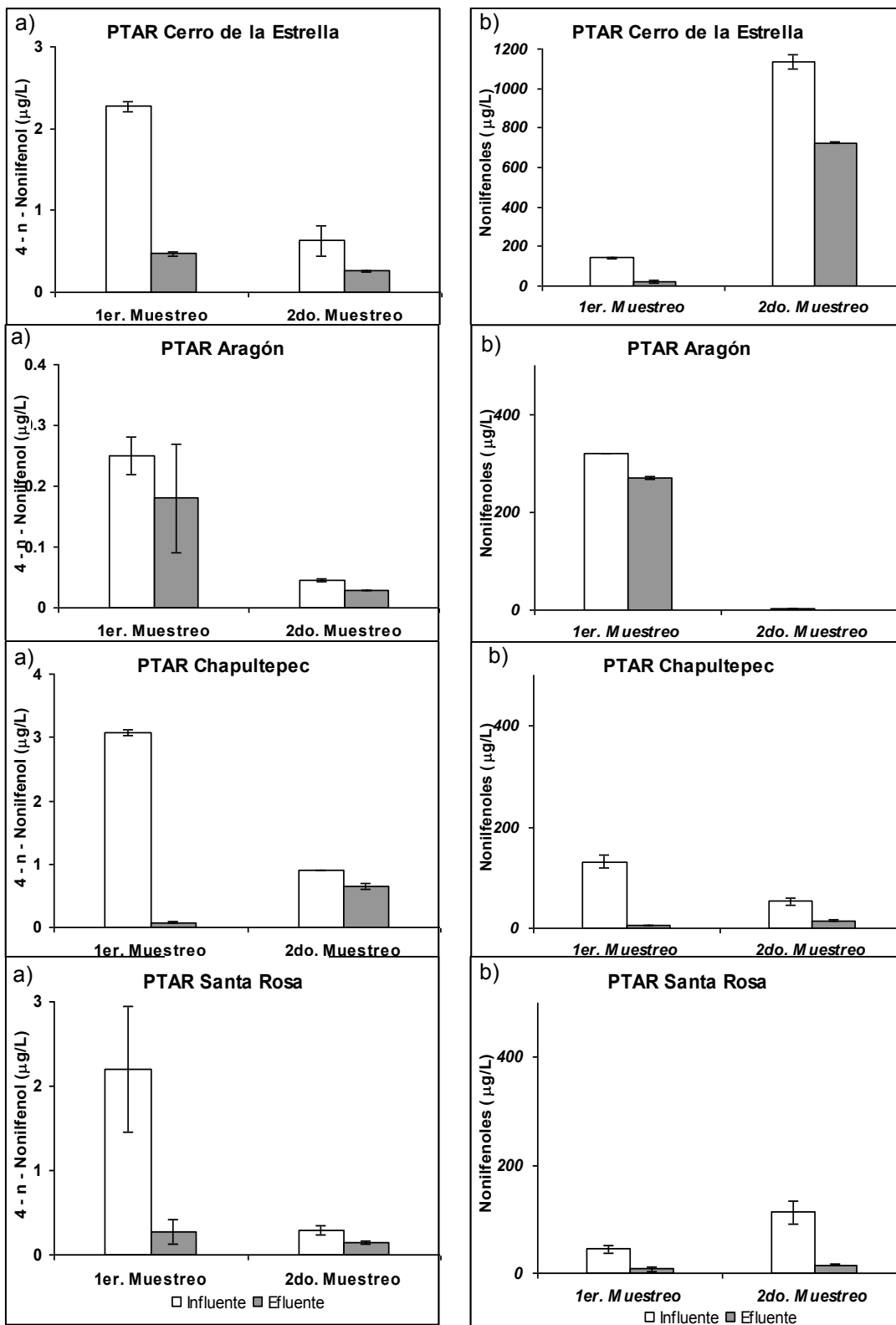


Figura 5.11. a) Concentración de 4-n-nonilfenol ($\mu\text{g/L}$); b) Concentración de nonilfenoles ($\mu\text{g/L}$) en PTAR – lodos activados.

5.7 Análisis y cuantificación de PTAR de “El llano”

La temperatura promedio del influente fue de 20 °C y en el efluente de 19 °C, el pH en el influente fue de 8 y en el efluente de 7.5. Los resultados obtenidos de los muestreos realizados a la PTAR del llano se muestran en la figura 5.12, los resultados varían de 4-n-nonilfenol en el influente entre 0.046 a 0.76 µg/L y en el efluente de 0.01 a 0.65 µg/L y de nonilfenoles en el influente entre 62 y 1467 µg/L y en el efluente de 16 a 360 µg/L. El efluente de esta planta es destinado principalmente para riego agrícola en la zona, por ello en temporada de lluvia esta planta es detenida por asuntos políticos con agricultores, tratando el menor flujo posible con la finalidad de que no mueran los microorganismos en el reactor de lodos activados, cuando se realizó el primer muestreo recién habían arrancado la planta.

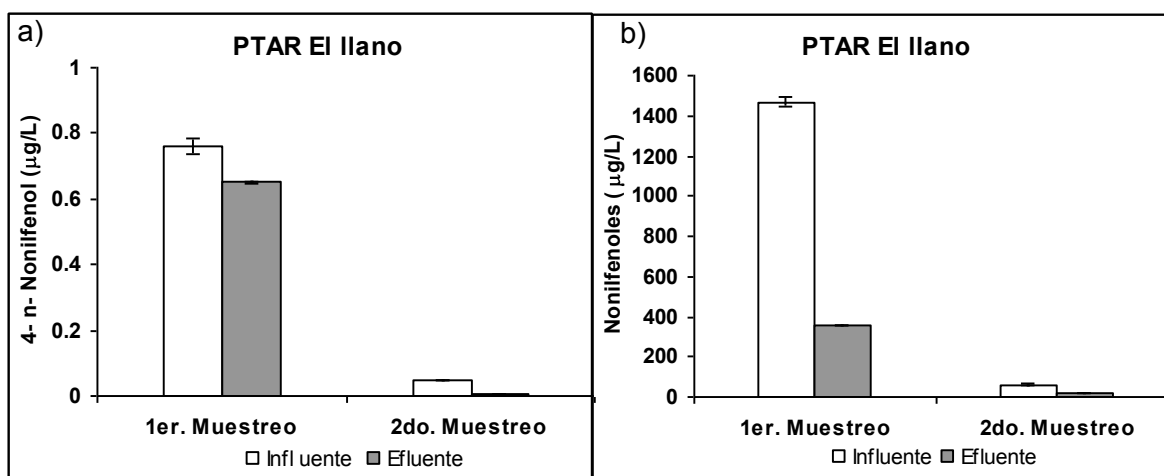


Figura 5.12. a) Concentración de 4-n-nonilfenol; b) Concentración de nonilfenoles presentes en PTAR – proceso físico-químico.

5.8 Remoción de los compuestos de estudio en las PTAR

La remoción de nonilfenoles y 4-n-nonilfenol se presentan en la tabla 5.3. Los porcentajes de remoción varían desde un 15 hasta 96% para nonilfenoles y de 15 a 97% para 4-n-nonilfenol, en promedio la remoción para este tipo de compuestos es del 64%, esto concuerda con los resultados obtenidos por otros grupos de investigación. Como en Noruega, Vogelsang y colaboradores (2006), obtuvieron remociones del 20% de nonilfenoles en PTAR con sólo tratamiento mecánico, del 50 al 90% de remoción de nonilfenoles en PTAR con procesos químicos (coagulación – floculación) y del 90% en procesos con tratamiento combinado (físico – químico con biológico). En Japón, Nakada y colaboradores (2006) encontraron que la remoción de nonilfenoles en PTAR con tratamiento biológico está en un rango del 61 al 75%, siendo congruente con otro grupo de investigación japonés (Fujita et al 2000) donde encuentra que solo el 70% de la concentración de nonilfenoles es removida por tratamiento biológico y el 30% restante es descargado al medio acuático.

Tabla 5.3. Porcentajes de remoción de nonilfenoles y 4-n-nonilfenol en PTAR visitadas

PTAR de Ciudad Universitaria		
Remoción (%)	Nonilfenoles	4-n-nonilfenol
Agosto *	42	24
Octubre	78	81
PTAR Cerro de la Estrella		
Septiembre *	85	36
Octubre	79	59
PTAR El llano, mixquic		
Septiembre	76	15
Octubre	75	89
PTAR de Aragón		
Septiembre	15	28
Octubre	95	36
PTAR de Chapultepec		
Noviembre	96	97
Febrero	72	28
PTAR de Santa Rosa		
Enero	84	87
Febrero	86	52
PTAR de Campus UNAM, Juriquilla		
Febrero	89	89
Febrero	43	57

* Días lluviosos durante la noche previa a la toma de muestra

La mayor remoción de 4-n-nonilfenol y nonilfenoles se llevó a cabo con un proceso de lodos activados en la PTAR de Chapultepec.

Se realizó un análisis estadístico para saber si hay diferencia representativa entre las plantas de tratamiento que manejan procesos de lodos activados en la remoción de los dos compuestos de estudio y entre el proceso de lodos activados y proceso físico-químico con lodos activados, para lo cual se realizó un ANOVA y uno de mínima diferencia significativa respectivamente.

Al aplicar un análisis de ANOVA entre las diferentes PTAR que funcionan con el proceso de lodos activados, se encontró que no hay diferencia significativa en la remoción de nonilfenoles y de 4-n-nonilfenol, dicha hipótesis se acepta con un 99% de confianza, en la figura 5.13 se muestra un diagrama de puntos de este análisis de varianza.

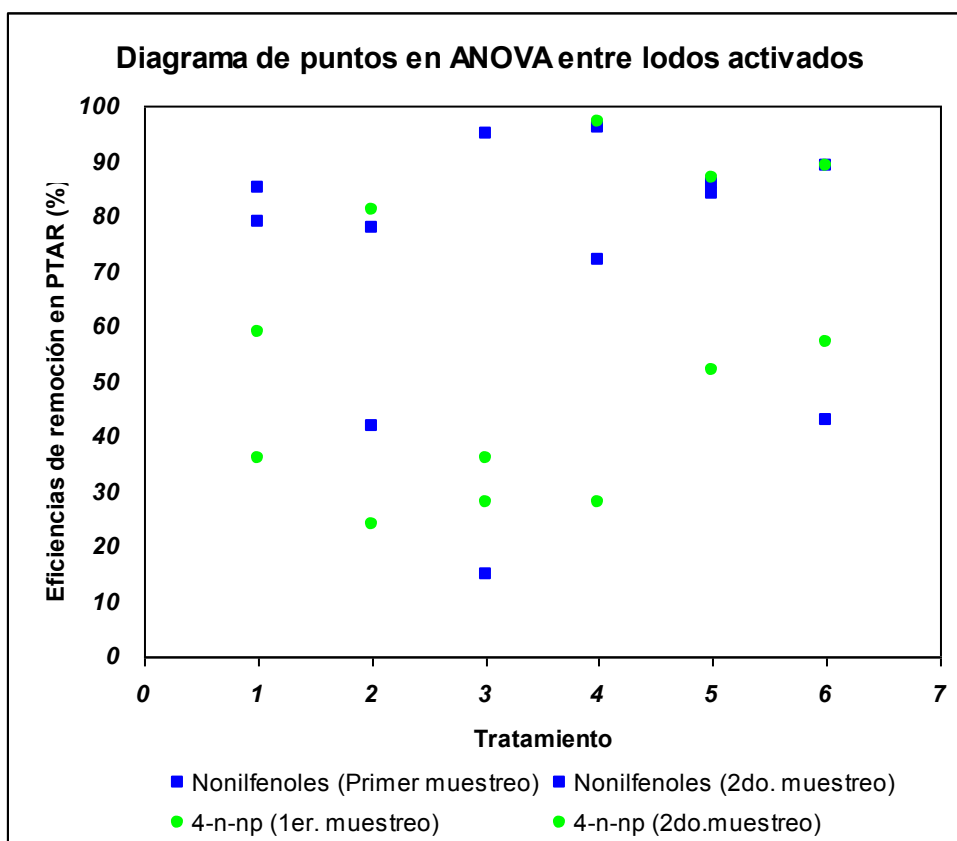


Figura 5.13. Diagramas de puntos de Análisis de varianza para las plantas de tratamiento con proceso de lodos activados, 1 = Cerro de la Estrella, 2 = Ciudad Universitaria, 3 = San Juan de Aragón, 4 = Chapultepec, 5 = Santa Rosa, 6 = Campus UNAM, Juriquilla;

El análisis de mínima diferencia significativa se realizó entre la PTAR de Ciudad Universitaria y la PTAR el Llano, debido a que manejan un tiempo de residencia hidráulico semejante. El resultado es que si existe diferencia en la eficiencia de remoción de nonilfenoles con un 99.97% de confianza, siendo no el caso para la prueba de 4-n-nonilfenol, donde no existe diferencia significativa, ver figura 5.14.

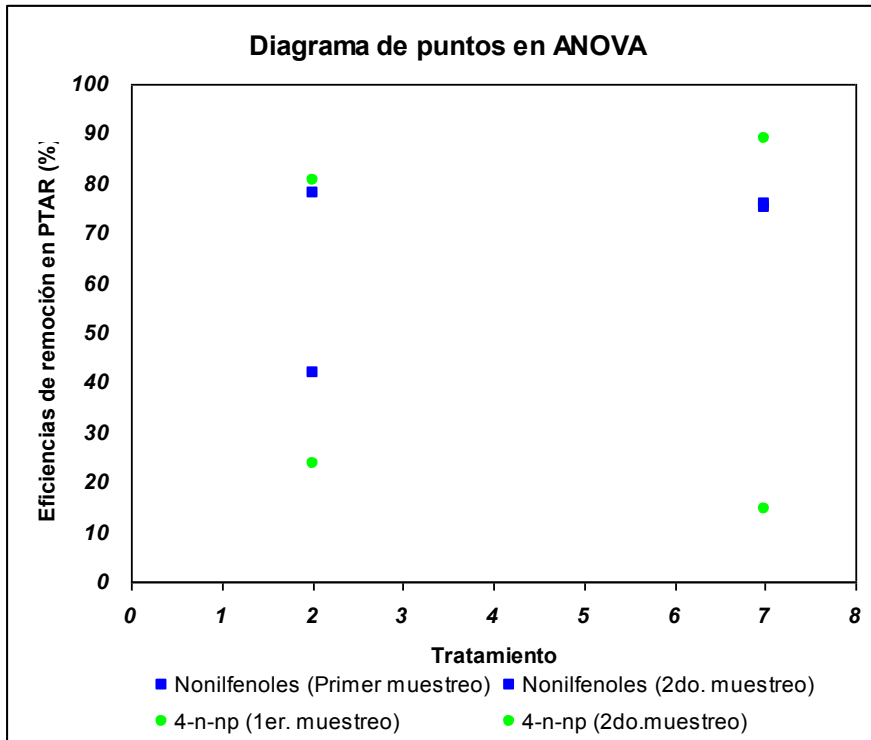


Figura 5.14. Diagramas de puntos de Análisis de varianza para la comparación entre procesos, 2 = Ciudad Universitaria, 7 = El llano.

El número de observaciones hechas tuvieron mucha variación por lo cual se puede decir que es muy cambiante la remoción de ambos compuestos a través de las planta, debido a factores como la solubilidad de los compuestos, la temperatura, el tiempo de retención celular de los microorganismos y de las capacidades de éstos para poder degradar este tipo de compuestos, sin dejar de lado los factores externos a las plantas de tratamiento como el clima. Una observación es que en México las PTAR no están diseñadas para tratar a la familia de alquilfenoles que es un problema presente en aguas mexicanas, como en la de otros países. Se puede concluir que la remoción de nonilfenoles como 4-n-nonilfenol en las PTAR con procesos de lodos activados es muy errática, siendo menor la remoción en el proceso físico-químico.

6. Conclusiones

- Se desarrolló una metodología sensible y reproducible, por extracción en fase sólida, derivatización y cromatografía de gases – espectrometría de masas, para la cuantificación de nonilfenoles y 4-n-nonilfenol en agua y se aplicó en la cuantificación de estos compuestos en muestras de aguas residuales reales.
- Se determinaron los parámetros de linealidad, repetibilidad y límite de detección del método propuesto, encontrándose que pueden observarse cantidades del orden de 17.28 $\mu\text{g/L}$ para nonilfenoles y 0.16 $\mu\text{g/L}$ para 4-n-nonilfenol, con recuperaciones del 87.1% +/- 9.7.
- No se pudo implementar una técnica de cuantificación de la concentración de nonilfenoles y 4-n-nonilfenol en lodos activados a través del procedimiento usado en la extracción con ultrasonicador, seguida de extracción con solventes o con extracción en fase sólida, pues se obtuvieron solamente recuperaciones menores al 6%, con coeficientes de variabilidad del 17 al 21%.
- Se determinó la presencia de 4-n-nonilfenol y nonilfenoles en todas las plantas a las que se muestreó, encontrándose concentraciones de hasta 14 mg/L. Esta concentración se encuentra muy por arriba de los límites establecidos por la comunidad europea, y por lo cual se deben de tomar cartas en el asunto, no dejando a un lado que dichos compuestos tiendan a acumularse en sedimentos y lodos activados.
- La mejor eficiencia de remoción promedio para nonilfenoles se observó en la PTAR de Chapultepec con remociones de 96 y 97% para nonilfenoles y 4-n-nonilfenol respectivamente.
- Se encontró que existe diferencia significativa entre tratamientos de agua de lodos activados y procesos físico-químicos en la remoción de nonilfenoles, resultando mejor proceso de remoción los lodos activados.
- La presencia de estos compuestos en los efluentes de las PTAR es un indicador de éstas no están alcanzando a degradar dichos compuestos.

▪

7. Recomendaciones

Ciertamente la Comunidad Europea, los países miembros de la USEPA y otros países están preocupados acerca de los compuestos disruptores endocrinos, es mi opinión que en México también es preocupante esta nueva generación de contaminantes debido a los efectos que provocan en el ambiente y en la salud humana, por lo que se recomienda:

- Desarrollar legislación precautoria relacionada con este tipo de compuestos.
- Estandarizar métodos analíticos para la detección de compuestos disruptores endocrinos más comunes para así mantener monitoreo oficial por parte del sector ambiente, el sector alimenticio y de agua potable.
- Para la extracción de Alquilfenoles en lodos activados propongo el uso de metodologías como extracción con líquidos presurizados, microondas o extracción con sonda.
- Promover la reducción de los disruptores endocrinos a nivel industrial.
- Investigación en el empleo de nuevas tecnologías con el fin de biodegradar y/o remover los distintos compuestos disruptores endocrinos, que sirvan como una implementación a las plantas de tratamiento de agua residual existentes en el país. Por ejemplo, el uso de sistemas con membranas.

8. Anexos

Anexo 1. Informe de estancia sobre tratamiento de muestras sólidas en la determinación de disruptores endócrinos.

Lugar de estancia: Universidad de Granada de marzo a mayo del 2008

Se trabajó en el tratamiento de muestras sólidas para la determinación de 4-n-nonilfenol y de la mezcla de isómeros de nonilfenoles, con la finalidad de desarrollar una metodología analítica que permita determinar tales compuestos en muestras de 350 mg de suelo, y en un futuro aplicar los conocimientos adquiridos a la extracción de estos compuestos en lodos activados de las plantas de tratamiento de agua residuales y muestras de reactores manejados a nivel laboratorio.

Inicialmente se prepararon estándares de los compuestos a analizar en metanol (grado HPLC) y se inyectaron en un cromatógrafo de gases Agilent Technologies 6890N acoplado a un espectrómetro de masas Agilent Technologies 5973N, en modo SCAN para detectar los picos de cada analito, los tiempos de retención de cada compuesto y los iones característicos de cada uno de ellos. Después se optimizó el método para poder llevar a cabo la cuantificación de los analitos en las muestras, haciendo uso del modo SIM, y las siguientes condiciones cromatográficas: En el inyector, temperatura de 240 °C, presión de 50 psi, flujo de 23.5 mL/min en modo splitless; el horno inicialmente en 120 °C se mantuvo por 5 minutos y después una rampa de 15 °C/min para alcanzar los 300 °C, los cuales mantuvieron por un minuto, siendo el tiempo total de cada inyección de 18 minutos.

Se preparó una mezcla de estándares que tuviesen una respuesta de abundancia en iones del mismo orden de magnitud para que se pudiesen visualizar bien en los cromatogramas y se seleccionó la cantidad inicial para dopar las muestras. Se utilizó bisfenol F, como estándar de seguimiento en cada una de las extracciones.

Se realizaron ensayos con los siguientes tipos de extracción:

- Extracción asistida por ultrasonido
- Extracción con soxhlet
- Extracción con líquidos presurizados
- Extracción con agua presurizada y microextracción

Extracción asistida por ultrasonido

Se disponen de dos dispositivos para la producción del ultrasonido: el baño y la sonda ultrasónica. A pesar de que los baños ultrasónicos son los más ampliamente utilizados, estos presentan dos inconvenientes que contribuyen a disminuir la repetibilidad y reproducibilidad experimental, que son:

- La energía del ultrasonido no es dispensada uniformemente, por lo que sólo una fracción del volumen total del líquido próximo a la fuente de ultrasonido sufre cavitación.
- Reducción de la potencia de ultrasonido con el tiempo, de forma que la energía suministrada al baño no es constante.

En el caso de la utilización del ultrasonido a través del baño, se debe tener en cuenta que la cavitación producida dependerá de la disposición del frasco de reacción dentro del baño. Esto

enmarca los estudios anteriores a esta estancia donde se trabajó con extracciones de 4-n-nonilfenol en lodos activados con el uso de baño de ultrasonido y los resultados obtenidos indican que se tuvieron recuperaciones menores al 6%. Se empleó la sonda ultrasónica, que tiene una clara ventaja comparado al baño: presenta una mayor capacidad de focalizar la energía en el líquido.

En la sonda ultrasónica, el generador es la parte del aparato responsable de la transformación de la energía eléctrica (110 – 220 V con una frecuencia de 50 – 60 Hz) en una energía de alta frecuencia aplicada al convertidor, este a su vez, está encargado de transformar esta energía en energía ultrasónica. El sonotrodo y su punta son las partes responsables de la dispensación de la radiación en un determinado medio. La eficiencia de esta transformación depende también de las condiciones relacionadas con la aplicación del ultrasonido. El efecto de la alta intensidad del ultrasonido depende de muchas variables entre ellas: las características del medio de reacción (viscosidad, tensión superficial, presión de vapor, naturaleza y concentración de gas disuelto, presencia de partículas sólidas, etc.), parámetros de tratamiento (temperatura y presión), características del generador de ultrasonido (frecuencia y potencia); tamaño, naturaleza y geometría del frasco donde ocurre el tratamiento. Se tienen dos modos de operar con la sonda de ultrasonido: a) la sonda se introduce dentro de la muestra y b) la sonda se introduce en un baño con líquido en el cual se encuentran cápsulas que contienen las muestras. En este caso se eligió la modalidad de baño, ya que cuando la sonda se introduce en la muestra existe una mayor recuperación de los analitos pero el riesgo de daño de la punta de la sonda es mayor.

Se utilizó un cilindro de acero inoxidable de 1.75 L de capacidad volumétrica, en donde se vertió 1.5 L de agua potable como líquido de propagación de la radiación ultrasónica. En este recipiente se introdujeron la sonda de ultrasonido y los tubos de ensayo que contienen la muestra. La distancia de los tubos de ensayo con la sonda ultrasónica fue de 2 cm y distancia entre tubos de 3 cm.

Se utilizaron 10 mL de metanol como disolvente extractante en cada experiencia, inicialmente se iban a evaluar dos variables que afectan la recuperación de los analitos: la potencia y el tiempo de extracción, con el empleo de una metodología univariante. Sin embargo debido a los resultados arrojados por la variación de la potencia sólo se experimentó con ella.

Las muestras de suelo provenían de una parcela de Granada, secada a 50°C y tamizado, se doparon muestras de 350 mg suelo con 18 ppm de nonilfenoles, 6 ppm de 4-n-nonilfenol y 2 ppm de bisfenol F. Se fijó el tiempo de extracción en 10 minutos y se varió la potencia de la sonda de un 50 a un 80%, incrementando en intervalos de 10, los resultados obtenidos se muestran en la tabla A.1.

Potencia	Área de compuesto / Área de BFF		% Recuperación	
	NFS (isómeros)	4-n-nonilfenol	NFS (isómeros)	4-n-nonilfenol
50%	0,722 ± 0,115	0,952 ± 0,06	25,09 ± 4	84,53 ± 5,33
60%	0,645 ± 0,064	0,975 ± 0,01	22,41 ± 2,22	86,57 ± 0,89
70%	0,747 ± 0,156	1,106 ± 0,083	25,95 ± 5,42	98,21 ± 7,37
80%	0,839 ± 0,202	1,455 ± 0,288	29,15 ± 7,02	129,20 ± 25,57

Las recuperaciones del 4-n-nonilfenol resultaron ser muy buenas, sin embargo sólo se recuperó alrededor del 25% de la mezcla de isómeros de nonilfenoles por lo cual se decidió cambiar de tipo de extracción.

Extracción con soxhlet

Es el método tradicional de extracción. Consiste en mantener en contacto la muestra sólida con el disolvente con el que realizamos la extracción en ebullición. Este método presenta una serie de inconvenientes como son:

- Las extracciones son muy largas (10-24 h).
- Se gastan cantidades grandes de disolvente (200-500 mL).
- No es compatible con analitos termolábiles.
- Normalmente es necesaria una etapa final de preconcentración.

También presenta algunas ventajas:

- No es necesaria una filtración posterior.
- La extracción es independiente de la matriz.
- Bajo costo del equipo.
- Las recuperaciones obtenidas suelen ser elevadas.

Se utilizaron 200 mL de metanol, 350 mg de suelo que se doparon con 18 ppm de nonilfenol, 9 ppm de 4-n-nonilfenol y 2 ppm de bisfenol F, por un tiempo de extracción de 10 horas y se obtuvieron recuperaciones de la mezcla de isómeros de nonilfenoles del $150 \pm 7\%$ y de 4-n-nonilfenol de $380 \pm 40\%$, los picos resultantes sugirieron que se debía a que se había dopado con mucha concentración y el tiempo de extracción era largo, por lo cual se acoto a 6 horas de extracción y se dopó con 6 ppm de nonilfenoles, 2 ppm de 4-n-nonilfenol y 1 ppm de bisfenol F. Obteniéndose recuperaciones de nonilfenol del 150% y recuperaciones muy variantes para 4-n-nonilfenol; se analizó el suelo con adición de estándar de seguimiento, y se obtuvo una respuesta en el tiempo en el cual sale el pico de 4-n-nonilfenol, se pensó en que el suelo estaba contaminado, y se tomó una muestra de suelo de los jardines de la universidad, se le dio el seguimiento y el resultado fue el mismo este pico, por lo que se concluye que es una interferencia debida al suelo y es variante, de ahí la variación en cada una de las extracciones. Al parecer va bien este tipo de extracción con la mezcla de isómeros de nonilfenoles, no así para el 4-n-nonilfenol.

Extracción con líquidos presurizados

La extracción líquidos presurizados o extracción acelerada con disolventes es una técnica reciente en la que la muestra se pone en contacto con el disolvente empleado para la extracción a elevadas presiones y temperaturas (por encima del punto de ebullición del disolvente). Al trabajar con temperaturas elevadas se mejora la solubilidad de los analitos en el disolvente y se aumenta las cinéticas de desorción de los analitos en la matriz donde se encuentran.

Algunas de las ventajas que presenta esta técnica de extracción son:

- Es más rápida que los procedimientos de extracción líquidos convencionales (< 15 min) y emplea menos disolvente.
- Permite extracciones eficaces independientemente de la matriz.
- Es automatizable y permite extraer muestras secuencialmente.

Sus principales inconvenientes son:

- Aunque las extracciones son eficaces son poco selectivas.
- Requiere el empleo de temperaturas elevadas (más altas que en SFE).
- El equipo tiene un precio elevado.

Las variables a modificar fueron el tiempo y la temperatura de extracción, con un modelo univariante. El solvente utilizado fue metanol y se utilizaron celdas de acero inoxidable de 11 mL, se tomaron 350 mg de suelo dopado con 18 ppm de nonilfenoles, 6 ppm de 4-n-nonilfenol y 2 ppm de bisfenol F.

- Influencia del tiempo

Se analizaron las muestras a 5, 10, 15 y 20 minutos, con las siguientes condiciones de operación: un ciclo con temperatura de extracción 70°C, tiempo de precalentamiento de 2 min, calentamiento de 5 min, flush 50%, presión de 1000 psi, y purga de 60 seg. Los resultados obtenidos con réplica experimental, se muestran en la figura A.1 y como se puede observar se obtuvo una mayor recuperación de ambos analitos a los 10 minutos de extracción.

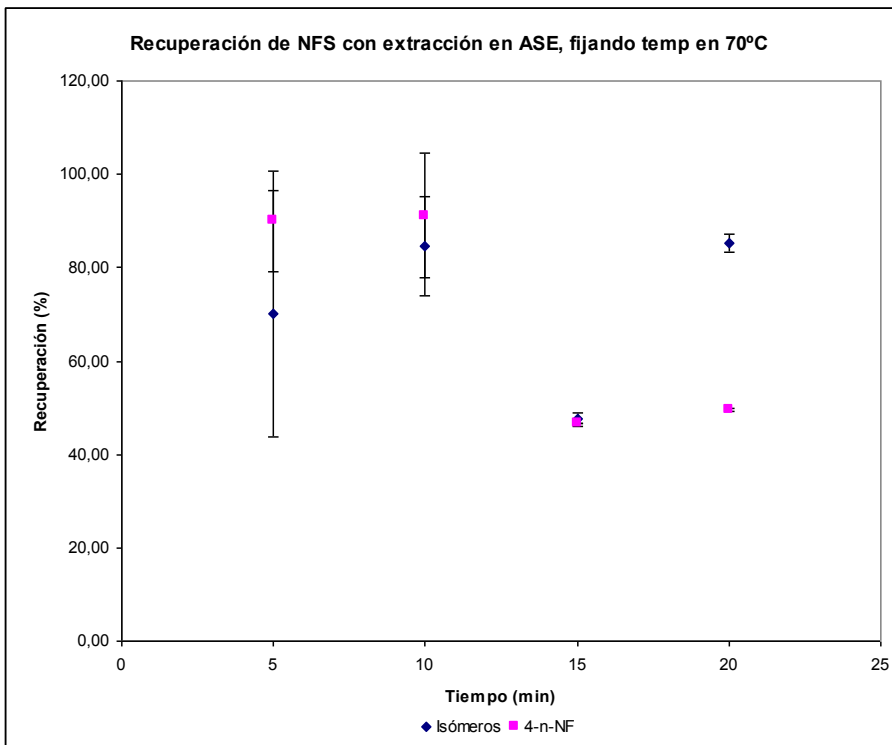


Figura A.1. Porcentajes de recuperación de nonilfenoles y 4-n-nonilfenol con extracción de líquidos presurizados a 70 °C.

- Influencia de la temperatura

Una vez establecido el tiempo de extracción se varió la temperatura de extracción en 50, 60, 70, 90, 110 y 125 °C, fijando el tiempo de extracción y con las condiciones de operación antes mencionadas. Los resultados con réplica experimental se muestran en la figura A.2.

Se obtuvo una mejor recuperación a 70 °C, por lo que se procedió a realizar un calibrado con patrones y otro calibrado con adición de patrón a las muestras de suelo y haciéndoles extracción con líquidos presurizados, para observar si se tiene algún efecto en la matriz.

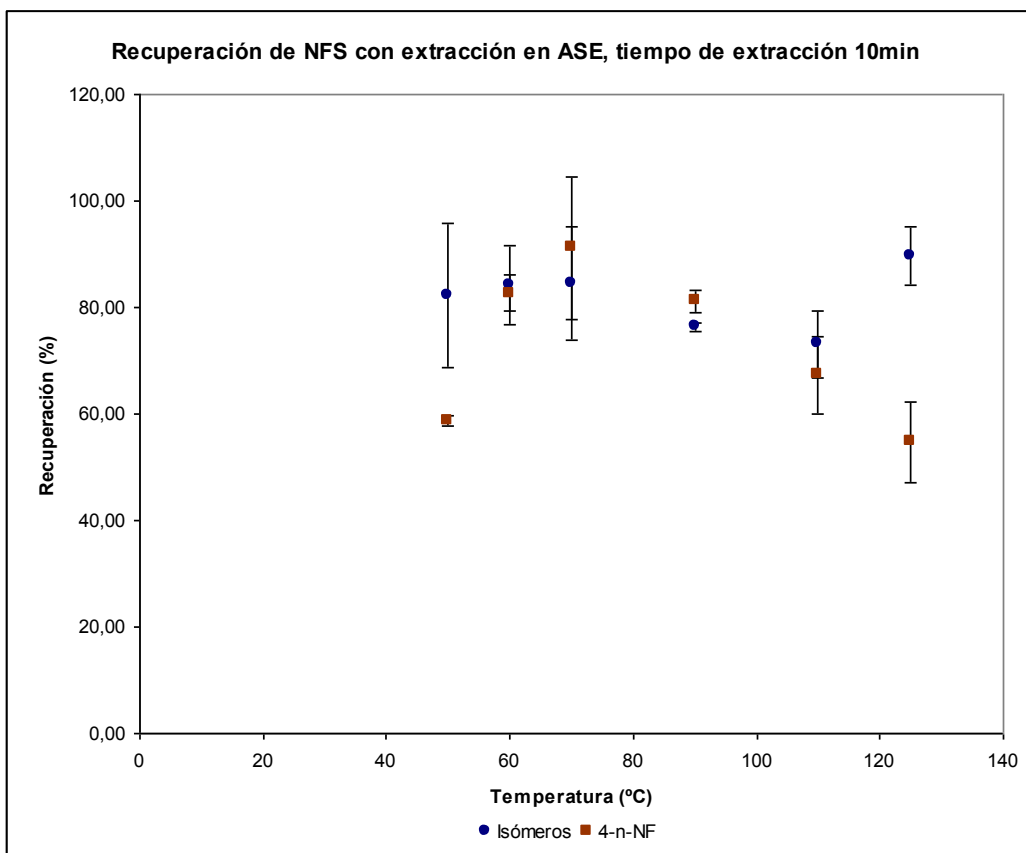


Figura A.2. Porcentajes de recuperación de nonilfenoles y 4-n-nonilfenol con extracción de líquidos presurizados por 10 min.

Se realizaron dos curvas de calibración una con estándares y otra dopando el suelo para observar si existe efecto matriz y se calcularon los parámetros estadísticos de cada una de las curvas, en las figuras A.3 y A.4 se muestran las curvas de calibración.

- Curva de calibración con estándares

Para la mezcla de isómeros de nonilfenoles se obtienen los siguientes parámetros, con $CC\alpha$ y $CC\beta$ del 5%:

- Sensibilidad de $0.142\mu\text{g/L}$
- Límite de detección $2.934\mu\text{g/L}$
- Límite de cuantificación de $9.784\mu\text{g/L}$

Para la mezcla de 4-n-nonilfenoles se obtienen los siguientes parámetros, con $CC\alpha$ y $CC\beta$ del 5%:

- Sensibilidad de $0.209\mu\text{g/L}$
- Límite de detección $2.935\mu\text{g/L}$
- Límite de cuantificación de $9.784\mu\text{g/L}$

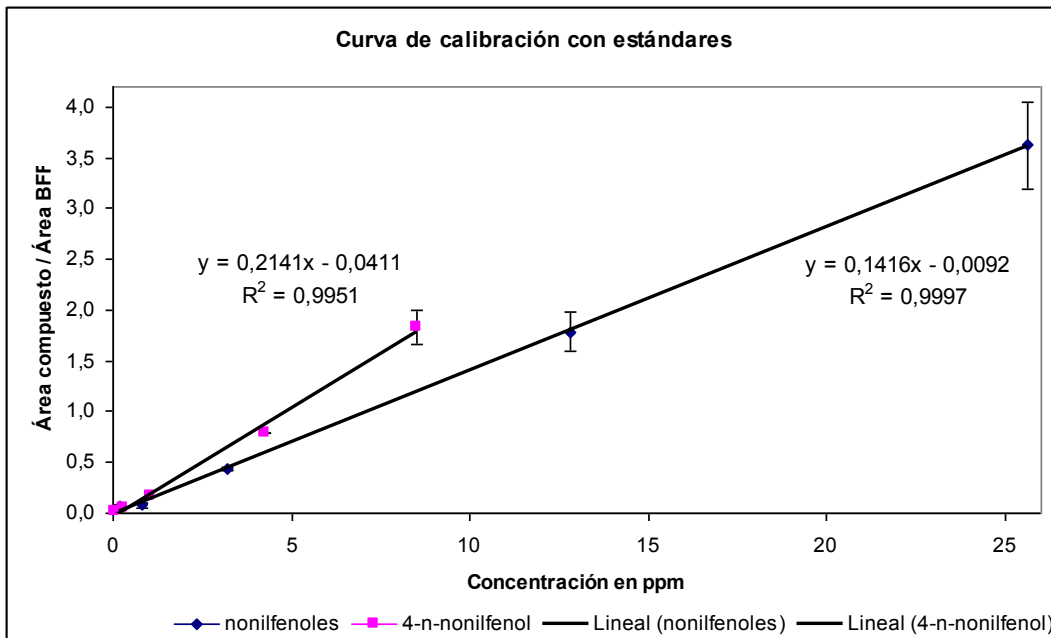


Figura A.3. Curva de calibración con estándares.

- Curva de calibración dopando muestras

Para la mezcla de isómeros de nonilfenoles se obtienen los siguientes parámetros, con $CC\alpha$ y $CC\beta$ del 5%:

- Límite de detección $14.946\mu\text{g/L}$
- Límite de cuantificación de $49.819\mu\text{g/L}$

Para la mezcla de 4-n-nonilfenoles se obtienen los siguientes parámetros, con $CC\alpha$ y $CC\beta$ del 5%:

- Límite de detección $132\mu\text{g/L}$

- Límite de cuantificación de 440 µg/L

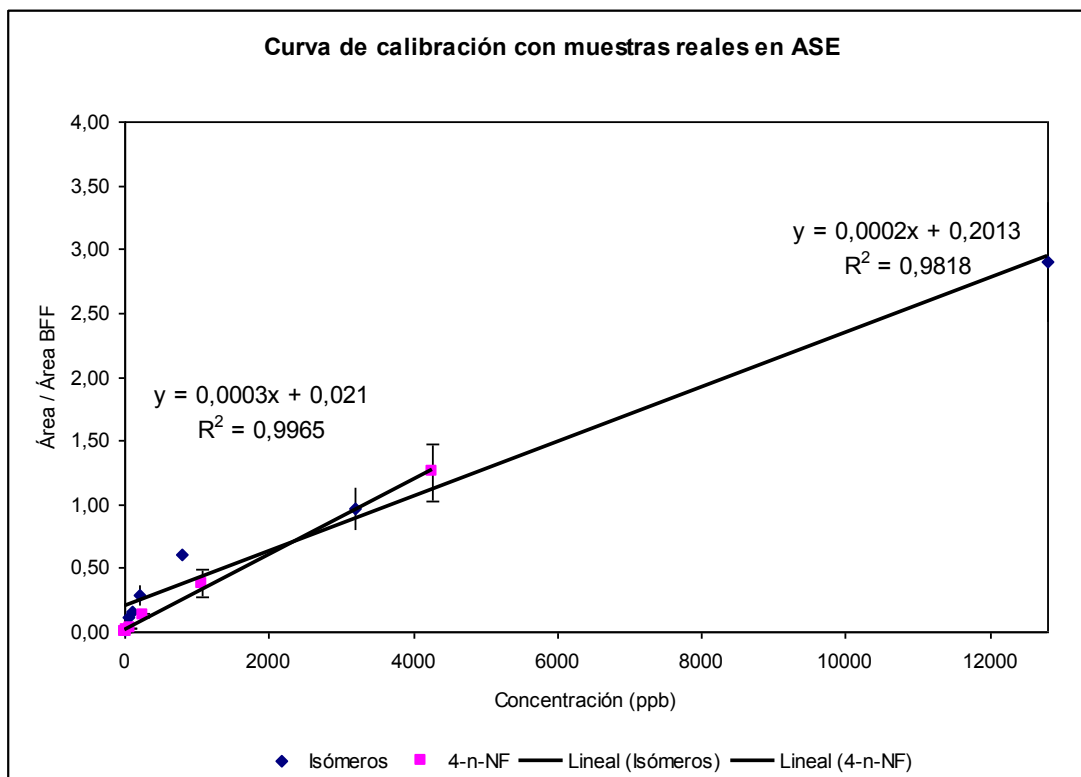


Figura A.4. Curva de calibración con la extracción con líquidos presurizados

Extracción con agua presurizada y microextracción

La microextracción en fase sólida (MEFS o, en inglés, *SPME*) es una técnica preparativa que permite concentrar y aislar analitos de varias matrices, incluyendo agua, aire, fluidos biológicos, alimentos y ocasionalmente suelo. Con este propósito se emplean tanto sólidos absorbentes como adsorbentes. La cantidad de analito extraído viene determinada por su coeficiente de partición entre la muestra y el material que recubre las fibras. La transferencia de las fibras con una jeringa al sistema de análisis permite la cuantificación e identificación de los analitos. La técnica es sencilla, económica, y emplea relativamente poco disolvente.

El proceso de *SPME* consta de dos etapas: en la primera tiene lugar al reparto del analito entre el recubrimiento de la fibra y la muestra; en la segunda etapa la fibra es introducida en el inyector de un cromatógrafo para que se produzca la desorción de los analitos. Una tercera etapa de limpieza empleando disolventes selectivos sin embargo hasta la fecha esta etapa adicional no ha sido necesaria, debido principalmente a la naturaleza selectiva de los recubrimientos.

La SPME no puede ser utilizada directamente para extraer analito de muestras sólidas. Sin embargo un previo tratamiento de la muestra puede permitir la posterior extracción por SPME. Para especies químicas volátiles, el procedimiento típico a seguir es la extracción en el modo headspace. Para incrementar las cantidades de analitos extraídas es conveniente incrementar la temperatura. La adición de agua ayuda a desplazar los analitos retenidos en la muestra y eso también mejorará la eficiencia de la extracción. En el caso de analitos poco volátiles, el empleo de agua presurizada es una buena alternativa. Esto es posible a causa de que la constante dieléctrica del agua decrece rápidamente cuando aumenta la temperatura y la presión.

Al experimentar la microextracción con estándares se obtuvo que el bisfenol F no apareciera en los cromatogramas, se incremento la concentración hasta 20 ppm y aún así no se pudo observar. Por lo cual se cambió de estándar de seguimiento y en su lugar se probó con el octilfenol.

Para la extracción con agua presurizada se empleó una celda de acero inoxidable con las siguientes dimensiones: 640 mm de longitud, 8 mm de diámetro interno y 15 mm de diámetro externo, con un volumen de 4.8 mL. Se emplearon muestras de suelo de 350 mg de suelo fortificadas con 200 y 100 μL de una mezcla que contiene 18 ppm de isómeros de nonilfenol, 6 ppm de 4-n-nonilfenoles y 30 μL de octilfenol (10 ppm). Se añadió 3 mL de agua desionizada, previamente purgada con nitrógeno para eliminar el oxígeno disuelto. Las cantidades de suelo y agua utilizadas permitieron dejar un volumen de headspace de 1.8 mL, que garantizaran que la presión máxima no excediera la presión de equilibrio de vapor de agua / agua líquida. Se cerró herméticamente la celda y se introdujo verticalmente en un horno a 200 °C durante 45 min. Después se recuperó el líquido y se centrifugó a 4000 rpm por 10 min. Se tomó 2.5 mL del sobrenadante y se colocaron en un vial. Se añadieron 2 mL de amortiguador borato 0.08M de pH 9.5. Finalmente se procedió a aplicar la SPME empleando en todos los casos una fibra de poliacrilato de 85 μm y un tiempo de extracción de 25 minutos, a los 7 minutos se retiró la fibra del cromatógrafo y se inyectó 2 μL de BSTFA-TMCS 1 % para que se llevase la reacción de derivatización por 1 minuto a 50 °C en la columna antes de que empezase la rampa de calentamiento en el horno.

Siguiendo el procedimiento antes descrito se efectuaron extracciones del suelo sin fortificar. No se detectaron señales de los analitos. Se obtuvieron porcentajes de recuperación para mezcla de isómeros de 186.7 \pm 98.5 % y para 4-n-nonilfenol de 106.4 \pm 50.8 %, con lo cual se puede ver que existen grandes variaciones.

Conclusiones

Se probaron diferentes tipos de extracción de nonilfenoles y 4-n-nonilfenol en suelo, siendo la extracción con líquidos presurizados el método con el cual se obtuvieron mejores resultados de repetibilidad, recuperación y se desarrollaron curvas de calibración y se sacaron límites de detección y cuantificación. Siendo éste un proceso rápido para el tratamiento de muchas muestras.

Logros académicos

- Conocimientos adquiridos en el tratamiento de muestras de suelo y la implementación de las técnicas analíticas estudiadas.
- Conocimientos en el manejo del cromatógrafo de gases acoplado a espectrómetro de masas.
- Tratamiento de datos obtenidos de las metodologías analíticas.
- Intercambio de buenas prácticas de laboratorio y experiencias instrumentales con los compañeros de laboratorio.

9. Referencias

Ahel M., Giger W. (1993) Aqueous solubility of alkylphenols and alkylphenols polyethoxylates. *Chemosphere*, 26; 1577–1583.

Ahel M., Molnar E., Giger W. (2000) Estrogenic metabolitos of alkylphenol polyethoxylates in secondary sewage effluents and rivers. *Water Science and technology*, 42 (7-8); 15-22.

Argemi F., Cianni N., Porta A. (2005) Disrupción endocrina: perspectivas ambientales y salud pública. *Acta bioquímica Clínica Latinoamericana*, 39 (3); 291-300.

Argese E., Marcomini A., Miana P., Bettiol C., Perin G. (1994) Submitochondrial particle response to linear alkylbenzene sulfonates, nonylphenol polyethoxylates and their biodegradation derivatives. *Environmental Toxicology Chemistry*, 13: 737 – 742.

Ballesteros O., Zafra A., Navalón A., Vílchez JL. (2006) Sensitive gas chromatographic – mass spectrometric method for the determination of phthalate esters, alkylphenols, bisphenol A and their chlorinated derivatives in wastewater samples. *Journal of Chromatography A*, 1121: 154-162.

Berryman D., Houde F., DeBlois C., O'Shea M. (2004): Nonylphenol compounds in drinking and surface waters downstream of treated textile and pulp and paper effluents: a survey and preliminary assessment of their potential effects on public health and aquatic life. *Chemosphere*, 56: 247-255.

Batt A., Kim S., y Aga D. (2006) Enhanced Biodegradation of Iopromide and Trimethoprim in nitrifying Activated Sludge. *Environmental Science and Technology*, 40 (23)

Brooke, L.; Thursby, G. (2005) Ambient aquatic life water quality criteria for nonylphenol. Washington DC, USA: Report for the United States EPA, Office of Water, Office of Science and Technology.

Carballa M., Omil F., Lema J., Llombart M., García-Jares C-, Rodríguez I., Gómez M., Ternes T. (2004) Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant. *Water research*, 38: 2918-2926.

Chen S., Liou C., Lin J. (1998) The influence of nitrilotriacetic acid (NTA) on metal mobilization from a contaminated river sediment. *Water science and technology*, 37 (6-7): 47-54.

Cherry N, Labreche F, Collins J, Tulandi T. (2001) Occupational exposure to solvents and male infertility. *Occup Environ Med*, 58: 635 – 640.

Clara M., Strenn B., Gans O., Martínez E., Kreuzinger N. y Kroiss H. (2005) Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in a membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plants. *Elsevier*, 139 (19): 4797-4807.

CNA, Estadísticas del agua en México, 2004; <<http://www.cna.gob.mx>> [Consulta: junio 2007]

CNA, Plantas de tratamiento de aguas residuales, 2003; <<http://www.cna.gob.mx>> [Consulta: junio 2007]

Colerangle J., Roy D. (1996) Exposure of environmental estrogenic compound nonylphenol to 20 noble rats alters cell-cycle kinetics in the mammary gland. *Endocrine* , 4: 115 – 122.

Comber M, Williams T, Stewart K. (1993) The effects of nonylphenol on *Daphnia magna*. *Water Research*, 27: 273–276.

Drewes J., Hemming J., Ladenburger S., Schauer J., Sonzogni W. (2005) An assessment of endocrine disrupting activity changes during wastewater treatment through the use of bioassays and chemical measurements. *Water Environment Research*, 77 (1).

Elizalde E., (2003) Tesis: Desarrollo de la metodología analítica para la determinación de nonilfenoles en el acuífero del Valle de Mezquital, Hidalgo. Facultad de Química, UNAM.

Environmental Health Criteria 169, Linear alkylbenzene sulfonates and related compounds. International programme on chemical safety, World health organization, Geneva, 1996. <http://www.inchem.org>

EPA, 1997, <<http://www.epa.gov>> [Consulta: noviembre 2006]

EU Comisión Decisión no. 2002/657/EC (2202), Oficial journal european community. L 221: 8-36.

EURISKED, 2005, Unión Europea, <<http://www.eurisked.org/> > [Consulta: noviembre 2006]

Europa Environment, Endocrine Disrupters Website, 2006, <http://ec.europa.eu> [Consulta: noviembre 2006]

Fountoulakis M., Drillia P., Pakou C., Kampioti A., Stamatelatau K., Jyberatos G. (2005) Analysis of nonylphenol and nonylphenol ethoxylates in sewage sludge by high performance liquid chromatography following microwave-assisted extraction. Journal of Chromatography A, 1089 (1-2): 45-51.

Fujita M., Ike M., Mori K., Kaku H., Sakaguchi Y., Asano M., Maki H., y Nishihara T. (2000) Behaviour of nonylphenol ethoxylates in sewage treatment plants in Japan – biotransformation and ecotoxicity. Water Science and Technologie, 42 (7): 23-30.

Gatidou G., Thomaidis N., Stasinakis A., Lekkas T. (2007) Simultaneous determination of the endocrine disrupting compounds nonylphenol, nonylphenol ethoxylates, triclosan and bisphenol A in wastewater and sewage sludge by gas chromatography – mass spectrometry. Journal of Chromatography A, 1128: 32-41.

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

Graff L., Isnard P., Cellier P., Bastide J., Cambon J., Narbonne J. (2003). Toxicity of chemicals to microalgae in river and in standard waters. *Environmental Toxicology Chemistry*, 22: 1368–79.

Heberer T. (2002) Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicology Letters*, 131 (1-2): 5-17

Hinck M., Ferguson J., Puhaakka J. (1996) Resistance of EDTA and DTPA to aerobic biodegradation. *Water Science and Technology*, 35 (2-3): 25-31.

Huyard A., Castillo L., Janex-Habibi M., Pasanau J., Herry G., Esperanza M., Meinhold J., Audio J. (2006) Endocrine Disruptors in wastewater: Occurrence and Mass balance in 8 wastewater treatment plants. *Congreso de membranas en Beijing, China*.

Johnson A., White C., Besein T., Jurgens M. (2000) Potential for octylphenol to biodegrade in some English rivers. *Environmental toxicology Chem*, 19: 2486-2492.

Johnson A., Aerni H., Gerritsen A., Gibert M., Giger W., Hylland K., Jürgens M., Nakari T., Pickering A., Suter M., Svenson A., Wettstein F., (2005) Comparing steroid estrogen, and nonylphenol content across and range of Europe sewage plants with different treatment and management practices. *Water Research* 39: 47-58.

Jonkers N., Knepper TP., de Voogt P. (2001) Aerobic biodegradation studies of nonylphenol ethoxylates in river water using liquid chromatography – electrospray tandem mass spectrometry. *Environmental Science Technology* 35: 335-340.

Kelly S., Di Giulio R. (2000) Developmental toxicity of estrogenic alkylphenols in killifish (*Fundulus heteroclitus*). *Environmental Toxicology Chemistry*, 19: 2564 – 2570.

Kim S. D., Cho J., Kim I., Vanderford B., Snyder S. (2007) Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking and waste waters. *Water research (article in press)*.

Kimura K., Hara H., Watanabe Y. (2005) Removal of pharmaceutical compounds by submerged membrane bioreactors (MBRs). *Desalination* 178: 135-140.

Kloepfer A., Jekel M., Reemtsma T. (2004) Determination of benzothiazoles from complex aqueous samples by liquid chromatography – mass spectrometry following solid – phase extraction. *Journal of Chromatography A*, 1058: 81-88.

Knepper T., Werner A., Bogenschütz G. (2005) Determination of synthetic chelating agents and waste water by ion chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1085: 240-246.

Komori K., Okayasu Y., Yasojima M., Suzuki Y., y Tanaka H. (2006) Occurrence of nonylphenol, nonylphenol ethoxylate surfactants and nonylphenol carboxylic acids in wastewater in Japan. *Water Scienc and Technology*, 53 (11): 27-33.

Kwak H., Bae M., Lee M., Lee Y., Lee B., Kang K., (2001) Effects of nonylphenol, bisphenol A, and their mixture on the viviparous swordtail fish (*Xiphophorus helleri*). *Environmental Toxicology Chemistry*, 20: 787– 795.

Lee H., Peart T., Kaiser K. (1996). Determination of nitrilotriacetic, ethylenediaminetetraacetic and diethylenetriaminepentaacetic acids in sewage treatment plant and pAPEs r mill effluents. *Journal od Chromatography A*, 738: 91-99.

Lindqvist N., Tuhkanen T., Kronberg L. (2005) Occurrence of acidic pharmaceuticals in raw and treated sewages and in receiving waters. *Water Research*, 39 (11): 2219-2228

López J. (2004) Cambios físicos, químicos y biológicos en un suelo contaminado con hidrocarburo debido al saneado con la técnica de lavado de suelo. Instituto de ingeniería posgrado de Ingeniería Ambiental. Tesis de maestría UNAM. México D.F.

Lussier S., Champlin D., LiVolsi J., Poucher S., Pruell R. (2000) Acute toxicity of paranonylphenol to saltwater animals. *Environ Toxicology and Chemistry* 19: 617 – 621.

Lyko S., Wintgens T., Melin T. (2005) Estrogenic trace contaminants in wastewater – possibilities of membrane bioreactor technology. *Desalination*, 178: 95-105.

Marrot B., Barrios-Martínez, A., Moulin, P. y Roche, N. (2004) Industrial wastewater treatment in a membrane bioreactor: a review. *Environmental progress* 23: 59-68.

Michelangeli F., Orłowski S., Champeil P., East J. Lee A. (1990) Mechanism of inhibition of the (Ca²⁺ - Mg²⁺) – ATPase by nonylphenol. *Biochemistry* 29: 3091 – 3101.

Miller J. (1993) *Statistics for analytical chemistry*, second edition. Ellis-Horwood series in analytical chemistry.

Muller S., Schmid P., Schlatter C., (1998) Pharmacokinetic behavior of 4-nonylphenol in humans. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 5: 257– 265.

Myers J, Guillete L., Palanza P., Parmidiani S., Swan S., y Saal F. (2003) The emerging science of endocrine disruption. International seminar on nuclear war and planetary emergencies 28th session, Italia.

Nakada N., Tanishima T., Shinohara H., Kiri K., Takada H. (2006) Pharmaceutical chemicals and endocrine disrupters in municipal wastewater in Tokyo and their removal during activated sludge treatment. *Water Research* 40: 3297 – 3303.

Naylor C (1995). Environmental fate and safety of nonylphenol ethoxylates. *Textile Chemical Color*, 27: 29–33.

Nice H., Thorndyke M., Morrit D., Steele S., Crane M. (1999) Development of *Crassostrea gigas* larvae is affected by 4-nonylphenol. *Marine Pollution Bulletin* 40 (6): 491 – 496.

Nilsson R. (2000) Endocrine modulators in the food chain and environment. *Toxicology and Pathology*, 28: 420-431.

O'Halloran S., Liber K., Gangl J., Knuth M., (1999) Effects of repeated exposure to 4-nonylphenol on the zooplankton community in littoral enclosures. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 18: 376 – 385.

Porte C., Janer G., Sternberg R., Le Blanc G. (2005) Testosterone conjugating activities in invertebrates: are they targets for endocrine disruptors? *Aquatic Toxicology*, 71 (3): 273-282.

POSEIDON (2005), <<http://www.eu-poseidon.com>> [Consulta: febrero 2007]

Prior S., Hay A., Walter L. (2002) Nonylphenol in anaerobically digested sewage sludge from New York State. *Environmental Science Technology*, 36: 3678 – 3682.

Recchia A., Vivacqua A., Gabriele S., Carpino A., Fasanella G., Rago V., Bonofiglio D., Maggiolini M. (2004): Xenoestrogens and the induction of proliferative effects in breast cancer cells via direct activation of oestrogen receptor alpha. – *Food Addit. Contamination*, 21: 134 – 144.

Rodríguez I., Quintana J. B., Carpinteiro J., Carro A. M., Lorenzo R. A., Cela R. (2003). Determination of acidic drugs in sewage water by gas chromatography-mass spectrometry as tert-butylidimethylsilyl derivatives. *Journal of Chromatography A*, 985: 265-274.

Safe SH. (2000) Endocrine disruptor and human health, is there a problem? *Environmental Health Perspectives*, 108: 487-493.

Seike N, Wanibuchi H, Morimura K, Wei M, Nishikawa T, Hirata K, Yoshikawa J, Fukushima S. (2003): Enhancement of lung carcinogenesis by nonylphenol and genistein in a F344 rat multiorgan carcinogenesis model. *Cancer Letters*, 192: 25-36.

Servos M., Maguirre R., Bennie D., Lee H., Cureton P., Davidson N. (2003) An ecological risk assessment of nonylphenol and its ethoxylates in the aquatic environment. *Human and ecological risk assessment*, 9: 569 – 587.

Snyder S., Westerhoff P., Yoon Y., Sedlak D. (2003) Pharmaceuticals, Personal Care Products, and Endocrine Disruptors in water: Implications for the water industry. *Environmental Engineering science*, 20 (5).

Soares A., Guietsse B., Jefferson B., Cartmell E. (2008) Nonylphenol in the environment: A critical review on occurrence, fate, toxicity and treatment in wastewaters. *Environment international*, articulo in press.

Sole M., López de Alda MJ, Castillo M., Porte C., Ladegaard-Pedersen K., Barcelo D. (2000) Estrogenicity determination in sewage treatment plants and surface waters from the Catalonian area (NE Spain). *Environmental Science Technology*, 34: 5076-5083.

Stanford B., Howard S. (2007) Isotope dilution for quantitation of steroid estrogens and nonylphenols by gas chromatography with tandem mass spectrometry in septic, soil, and groundwater matrices. *Journal of Chromatography A*, 1176: 26-36.

Swan SH, Kruse RL, Liu F, Barr DB, Drobni EZ, Redmon JB, et al. (2003) Semen quality in relation to biomarkers of pesticide exposure. *Environmental Health Perspect*, 111: 1478 – 1484.

Taxe – Wuersch A., De Alencastro L., Grandjean d., Tarradellas J. (2005) Occurrence of several acidic drugs in sewage treatment plants in Switzerland and risk assessment. *Water Research*, 39 (9): 1761-1772.

Ternes T. (1998), Occurrence of drugs in german sewage treatment plants and rivers. *Water Research* 32 (11): 3245-3260.

Thiele B., Heinke V., Kleist E., Guenther K. (2004) Contribution to the structural elucidation of 10 isomers of technical p—nonylphenol. *Environmental science and technology* 38: 3405 – 3411.

Thomas K., Hurst M., Matthiessen P., Sheahan D., Williams R. (2001) Toxicity characterization of organic contaminants in stormwaters from an agricultural headwater stream in South East England. *Water research* 35: 2411 – 2416.

Vazquez-Duhalt R., Marquez F., Ponce E., Licea A., Viana M. (2005) Nonylphenol, an integrated vision of a pollutant. Scientific review. Applied ecology and environmental research 4(1): 1 – 25.

Vogelsang C., Grung M., Jantsch T., Tollefsen K., Liltved H. (2006) Occurrence and removal of selected organic micropollutants at mechanical, chemical and advanced wastewater treatment plants in Norway. Water Research 40 (19).

Walco, S.A. 2007, Colombia, <<http://www.drcalderonlabs.com/Publicaciones>> [Consulta: noviembre 2007]

Weiss S., Reemtsma T. (2005) Determination of benzotriazole corrosion inhibitors from aqueous environmental samples by liquid chromatography-electrospray ionization – tandem mass spectrometry. Analytical Chemistry, 77: 7415-7420.

Wheeler T., Heim J., LaTorre M., Janes A. (1997) Mass spectral characterization of p-nonylphenol isomers using high-resolution capillary GC-MS. Journal of chromatography science 35: 19-30.

Yang B., Jiang F., Xu X., Chen J., Frank S., (2007) Determination of alkylphenols in water by solid-phase extraction with on-column derivatization coupled with gas chromatography-mass spectrometry. Chinese Journal of analytical chemistry 35 (5): 633-637.

Ying G., Williams B., Kookana R., (2002) Environmental fate of alkylphenols and alkylphenol ethoxulates – a review. Environmental International 28; 215-226.

PUBLICACIONES GENERADAS

Presentación oral del trabajo: Evaluación de la remoción de nonilfenol en 4 plantas de tratamiento de aguas residuales del DF, presentación oral, en el congreso XVI del FEMISCA, celebrado en la Ciudad de México, 23 al 25 de abril del 2008.

Presentación del trabajo: Occurrence and removal of nonylphenols and 4-n-nonylphenol in wastewater treatment plants in Mexico City, en presentación cartel, en el marco de la 1er. Conferencia IWA de Jóvenes Profesionales del Agua de México, Distrito Federal los días 9 al 11 de abril 2008.

Presentación del trabajo: Implementation of analytical method for the determination of 4-nonylphenol in wastewater, en modo cartel, en el congreso DECHEMA, "5th IWA Specialised Conference on Assessment and Control of Micropollutants / Hazardous Substances in Water" que se llevó a cabo en la ciudad de Frankfurt, Alemania del 18 al 22 de junio del 2007.