
Identificación y cuantificación de diclofenaco en aguas residuales de Ciudad Juárez

Luis-Gerardo Bernadac-Villegas^{1*}, Mónica Puente-Tavares¹, Jorge-Deciderio Carrillo-Méndez¹, Marisela-Yadira Soto-Padilla¹, Edith Flores-Tavizón¹, Sergio Saúl-Solís¹, Miguel Domínguez-Acosta¹, Felipe-Adrián Vázquez-Gálvez¹, Claudia-Carolina Hernández-Peña².

¹Departamento de Ingeniería Civil y Ambiental, Instituto de Ingeniería y Tecnología, Universidad Autónoma de Ciudad Juárez, Cd. Juárez, Chihuahua.

²Departamento de Ciencias Químico Biológicas, Instituto de Ciencias Biomédicas, Universidad Autónoma de Ciudad Juárez, Cd. Juárez, Chihuahua.

Artículo recibido el 19 de agosto de 2019 y aceptado el 1 de octubre de 2019

Identification and quantification of diclofenac in wastewater from Ciudad Juárez

Abstract

In Mexico, there are few studies about the presence of drugs in the environment and the potential impact. In Ciudad Juárez there are no records of any type of analysis, therefore, it was sought to start with an overview by analyzing two samples from the influent and effluent of the southern wastewater treatment plant in Ciudad Juárez. Analyzes of different physicochemical parameters were performed, as well as a selective extraction use for the recovery of diclofenac and a spectrophotometric analysis for the detection and quantification of this analyte. Concentrations of 160 parts per billion (ppb) for the influent was detected; In the case of the effluent, it was not possible to detect its presence. This study confirmed the presence of the drug in a notorious concentration for the environmental matrix studied. It is to be considered in the future, the establishment of monitoring mechanisms in the different treatment plants of the city, as well as the analysis of more compounds of this category of drugs.

Key words: drugs, non-steroid anti-inflammatory, treatment, wastewater

Resumen

Los estudios para la detección de fármacos anti-inflamatorios no esteroideos en cuerpos de agua son escasos en México. Particularmente en Ciudad Juárez no se cuenta con registros de esta clase de análisis, por ello, se buscó iniciar con una visión general analizando dos muestras provenientes del efluente y afluente de la planta de tratamiento de aguas residuales localizada en el sur de la ciudad. Se realizaron análisis de distintos parámetros fisicoquímicos, una extracción selectiva para la recuperación de diclofenaco y un análisis espectrofotométrico para la detección de este analito de interés. Se lograron detectar concentraciones de 160 partes por billón para el afluente; para el caso del efluente no se logró detectar la presencia de este. Con la investigación, se confirmó la presencia del fármaco en una concentración notoria para la matriz ambiental estudiada. Es de considerarse en un futuro, el establecimiento de mecanismos de monitoreo en las distintas plantas de tratamiento de la ciudad, así como el análisis de más compuestos de esta categoría de fármacos.

Palabras claves: fármacos, anti-inflamatorios no esteroideos, tratamiento, agua residual

* Autor de referencia

E-mail: luis.bernadac@uacj.mx
ISSN 2594-0384 (Electrónica)

Introducción

Los contaminantes de preocupación emergente o comúnmente llamados contaminantes emergentes, que incluyen los productos farmacéuticos y productos para el cuidado personal (PPCPs), cada vez son más detectados en aguas superficiales según menciona la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de Norteamérica (EPA, 2016). Los fármacos anti-inflamatorios no esteroideos (AINEs), según afirman McGettigan y Henry (2013), se encuentran entre los más ampliamente utilizados de los agentes terapéuticos. Tomados por separado o en combinación con otras clases de medicamentos, alivian los síntomas a través de múltiples indicaciones clínicas, incluyendo principalmente tratamientos para cortos o largos plazos de dolor. Los efectos adversos o secundarios de los AINEs son bien conocidos, siendo relacionados en gran medida con mecanismos subyacentes de acción. Una gran cantidad de estudios fármaco-epidemiológicos han documentado graves complicaciones gastrointestinales y cardiovasculares (McGettigan y Henry, 2013). Sin embargo, actualmente en México se encuentran disponibles en todas las farmacias y pueden adquirirse ya sea con receta médica o de venta libre (Ríos y Estrada, 2018). Los AINEs coinciden en su mayoría en su estructura química; todos son sustancias que derivan de diferentes ácidos (Perea-Martínez *et al.*, 2016) y según su estructura química, los AINEs se clasifican en diversos grupos (Rosas-Gómez *et al.*, 2008). Consisten estructuralmente en una parte ácida unido a un grupo funcional arilo. Algunos analgésicos también contienen un grupo de enlace polar, que une el resto de la molécula a un grupo lipófilo adicional (De Ruiter, 2002). Como cualquier contaminante, los fármacos una vez que llegan al medio ambiente, se transportan y distribuyen a través del agua, aire, suelo o sedimentos dependiendo de factores como las características del medio y las propiedades fisicoquímicas que posea. Debido a la reciente preocupación respecto a este tipo de contaminantes se han empezado a desarrollar distintas técnicas para poderlos detectar y cuantificar, sin embargo, debido a que se pueden encontrar en cantidades mínimas (hasta pg ml^{-1}), es necesario desarrollar técnicas efectivas desde el momento de la toma de muestras, una extracción eficaz y métodos de detección eficientes, en donde

la mayoría de estas técnicas se basan de una concentración conocida de los compuestos a analizar además de una extracción y seguido de su determinación por métodos de detección precisos (Carpinteiro-Botana, 2005).

Se define como agua residual todo tipo de agua que haya sido afectada de forma negativa por la acción del ser humano. Estas aguas se generan en los entornos tanto rurales como urbanos a través de diversas actividades domésticas, industriales y de servicios (Arriols, 2018). Ciudad Juárez es la primera ciudad fronteriza en tratar al 100 % sus aguas residuales desde el 2014 según la Comisión Nacional del Agua (CONAGUA, 2014), contando con un total de 7 plantas de tratamiento distribuidas en todo el municipio.

En casi cualquier zona habitacional doméstica se consumen fármacos de distintos tipos, así como en los hospitales siendo estos los mayores contribuyentes a la emisión de fármacos hacia el alcantarillado de la ciudad. Como cualquier contaminante, los fármacos una vez que llegan al medio ambiente, se transportan y distribuyen a través del agua, aire, suelo o sedimentos dependiendo de factores como las características del medio y las propiedades fisicoquímicas que posea. Es común encontrar concentraciones de medicamentos en los efluentes de las plantas de tratamiento ya que estas no están diseñadas para removerlos, por lo tanto, terminan en los diferentes cuerpos de agua receptores de estas descargas (Quesada-Peñate *et al.*, 2009).

Los efectos adversos o secundarios de los AINEs son bien conocidos, siendo relacionados en gran medida con mecanismos subyacentes de acción. Una gran cantidad de estudios fármaco-epidemiológicos han documentado graves complicaciones gastrointestinales y cardiovasculares (McGettigan y Henry, 2013). Sin embargo, actualmente en México se encuentran disponibles en todas las farmacias y pueden adquirirse ya sea con receta médica o de venta libre. En un estudio acerca de la automedicación se determinó que 68 % de los medicamentos adquiridos fueron AINEs (Ríos y Estrada, 2018). Además, Pérez-Álvarez *et al.* (2017), mencionan que la descarga de agentes terapéuticos en instalaciones de producción, hospitales, hogares privados, efluentes, así como la eliminación inadecuada de aquellos no utilizados, confieren una carga al medio ambiente y que a estos compuestos

se les ha dirigido una creciente atención debido a la alta presencia y efectos potenciales en el medio ambiente. El objetivo del presente estudio fue determinar la presencia de anti-inflamatorios no esteroideos (específicamente diclofenaco), en el afluyente y efluente de la Planta de Tratamiento de Agua Residual Sur de Ciudad Juárez.

Materiales y métodos

1. Muestreo y caracterización fisicoquímica

Se realizaron el muestreo y la caracterización fisicoquímica con base en las Normas Mexicanas vigentes para la determinación de los distintos parámetros. Para la realización del muestreo se utilizó el procedimiento de la norma mexicana en vigor para muestreo de agua residual NMX-AA-003-1980 AGUAS RESIDUALES. - MUESTREO (1980), tanto para el afluyente como efluente tomando en total 12 muestras de agua en recipientes de polietileno de un litro limpios y de tapa impermeable.

Las muestras se separaron e identificaron en dos segmentos:

- Afluente Físicoquímicos (AFQ)
- Efluente Físicoquímicos (EFQ)

1.1 Potencial de hidrógeno (pH)

Para la realización del análisis de pH se utilizó el procedimiento de la norma mexicana en vigor NMX-AA-008-SCFI-2016 ANÁLISIS DE AGUA.- MEDICIÓN DEL pH EN AGUAS NATURALES, RESIDUALES Y RESIDUALES TRATADAS (2016), donde menciona que la medición del valor de pH está basada en la diferencia de potencial de una celda electroquímica empleando un pHmetro, este valor depende de la temperatura debido al equilibrio de disociación, por lo tanto, la temperatura de la muestra siempre debe ser reportada en conjunto con el pH de la muestra.

La medición fue realizada en el sitio conforme a la sección 8 de la norma, con un medidor impermeable de pH, CE/TDS y temperatura marca Hanna Instruments y modelo HI98129, que cumple con las especificaciones de la sección 7.3 de la misma norma, previamente calibrado con soluciones amortiguadoras de referencia. No fue necesario realizar el cálculo de compensación de temperatura ya que el equipo cuenta con esta herramienta de manera automática.

1.2 Temperatura (T)

La temperatura fue medida en el sitio de acuerdo

con la sección 8.2 de la NMX-AA-007-SCFI-2013 ANÁLISIS DE AGUA – MEDICIÓN DE LA TEMPERATURA EN AGUAS NATURALES, RESIDUALES Y RESIDUALES TRATADAS - MÉTODO DE PRUEBA (2013), con el mismo medidor de pH.

1.3 Conductividad eléctrica

Para la realización del análisis de conductividad eléctrica se utilizó el procedimiento de la norma mexicana en vigor NMX-AA-093-SCFI-2000 ANÁLISIS DE AGUA - DETERMINACIÓN DE LA CONDUCTIVIDAD ELECTROLÍTICA (2000), este método se basa en la propiedad que adquiere el agua de conducir la corriente eléctrica cuando tiene iones disueltos. La conducción de la corriente eléctrica en agua puede explicarse por medio de la disociación electrolítica. Cuando se disuelve en agua un ácido, una base o una sal, una porción se disocia en iones positivos y otra en negativos. La medición se realizó en el sitio conforme a la sección 7.3 y con el mismo equipo utilizado anteriormente, debidamente calibrado.

1.4 Sólidos sedimentables

Para la realización del análisis de sólidos sedimentables se utilizó el procedimiento de la norma mexicana en vigor NMX-AA-004-SCFI-2000 DETERMINACIÓN DE SÓLIDOS SEDIMENTABLES EN AGUAS NATURALES, RESIDUALES Y RESIDUALES TRATADAS (2000), la cual define a la materia sedimentable como aquellas partículas que se depositan en el fondo de un recipiente en condiciones estáticas y pasado un determinado tiempo, de esta forma utilizando el cono Imhoff conforme a la sección 7.

1.5 Sólidos suspendidos, disueltos y totales

Para la realización del análisis de sólidos totales se utilizó el procedimiento de la norma mexicana en vigor NMX-AA-034-SCFI-2001 DETERMINACIÓN DE SÓLIDOS Y SALES DISUELTAS EN AGUAS NATURALES, RESIDUALES Y RESIDUALES TRATADAS (2001), el principio de este método se basa en la medición cuantitativa de los sólidos y sales disueltas así como la cantidad de materia orgánica contenidos en aguas naturales y residuales, mediante la calcinación y evaporación de la muestra (filtrada o no), en su caso, a temperaturas específicas, en donde los residuos son pesados y sirven de base para el cálculo del contenido de estos, además de la medición con el equipo Hanna Instruments y modelo HI98129 para la medición de sólidos

disueltos y finalmente los sólidos suspendidos se realizaron con un cálculo de diferencia de los parámetros antes descritos.

1.6 Oxígeno Disuelto

Para la realización del análisis de oxígeno disuelto se utilizó el procedimiento de la norma mexicana en vigor

NMX-AA-012-SCFI-2001 DETERMINACIÓN DE OXÍGENO DISUELTO EN AGUAS NATURALES, RESIDUALES Y RESIDUALES TRATADAS (2001),

específicamente el método del azida de sodio, donde se adiciona una disolución de manganeso divalente y una disolución alcalina yoduro-azida de sodio a una muestra de agua contenida en un frasco de vidrio que debe permanecer cerrado.

El oxígeno disuelto (OD) oxida al hidróxido de manganeso disuelto, en cantidad equivalente, para producir un precipitado de manganeso con valencia más alta. Se acidificó la muestra y los iones yoduro redujeron al manganeso a su estado divalente produciéndose yodo equivalente al contenido de OD original. El yodo se tituló con una disolución de tiosulfato de sodio al 0.0257 M. El punto final de la valoración se detectó visualmente con un indicador de almidón.

1.7 Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO5)

Para la realización del análisis de demanda bioquímica de oxígeno (DBO5) se utilizó el procedimiento de la norma mexicana en vigor NMX-AA-028-SCFI-2001 DETERMINACIÓN DE LA DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXÍGENO EN AGUAS NATURALES, RESIDUALES (DBO5) Y RESIDUALES TRATADAS (2001), el método se basa en medir la cantidad de oxígeno que requieren los microorganismos para efectuar la oxidación de la materia orgánica presente en aguas naturales y residuales y se determina por la diferencia entre el oxígeno disuelto inicial y el oxígeno disuelto al cabo de cinco días de incubación a 20°C. Para la determinación de oxígeno disuelto (OD) se empleó el método antes descrito.

1.8 Demanda Química de Oxígeno (DQO)

Para la medición del DQO se utilizó el procedimiento de la norma NMX-AA-030/2-SCFI-2011 DETERMINACIÓN DE LA DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO EN AGUAS NATURALES, RESIDUALES Y RESIDUALES TRATADAS - MÉTODO DE PRUEBA - PARTE 2 - DETERMINACIÓN DEL ÍNDICE DE LA DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO - MÉTODO DE TUBO SELLADO A

PEQUEÑA ESCALA (2011), este método llamado del tubo sellado, prácticamente consiste en la adición de 2 mL de muestra a unos tubos de digestión, los cuales se sometieron a calentamiento y posteriormente efectuar su lectura en el espectrómetro de masas a 600nm con curva de calibración previamente realizada.

1.9 Turbiedad

Para la realización del análisis de turbiedad se utilizó el procedimiento de la norma mexicana en vigor NMX-AA-038-SCFI-2001 ANÁLISIS DE AGUA - DETERMINACIÓN DE TURBIEDAD EN AGUAS NATURALES, RESIDUALES Y RESIDUALES TRATADAS (2001), este método se basa en la comparación entre la intensidad de la luz dispersada por la muestra bajo condiciones definidas y la intensidad de luz dispersada por una suspensión de referencia bajo las mismas condiciones; a mayor dispersión de luz corresponde una mayor turbiedad. Las lecturas son realizadas empleando un turbidímetro calibrado con una suspensión de referencia. El aparato empleado en esta determinación consiste en un nefelómetro con una fuente de luz para iluminar la muestra y uno o varios detectores fotoeléctricos con un dispositivo de lectura exterior para indicar la intensidad de la luz dispersada a 90° de la dirección del haz de luz incidente, reportando los resultados en unidades nefelométricas de turbidez (NTU).

1.10 Dureza total

Para la realización del análisis de dureza total se utilizó el procedimiento de la norma mexicana en vigor NMX-AA-072-SCFI-2001 ANÁLISIS DE AGUA - DETERMINACIÓN DE DUREZA TOTAL EN AGUAS NATURALES, RESIDUALES Y RESIDUALES TRATADAS (2001), este método se basa en la formación de complejos por la sal disódica del ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), con los iones calcio y magnesio, cuantificados mediante una valoración empleando el negro de eriocromo T como indicador visual de punto final, que es de color rojo en la presencia de calcio y magnesio y vira a azul cuando estos se encuentran complejados o ausentes. El complejo del EDTA con el calcio y el magnesio es más fuerte que el que estos iones forman con el negro de eriocromo T, de manera que la competencia por los iones se desplaza hacia la formación de los complejos con EDTA desapareciendo el color rojo de la disolución y tornándose azul.

1.11 Cloruros totales

Para la realización del análisis de cloruros totales se utilizó el procedimiento de la norma mexicana en vigor NMX-AA-073-SCFI-2001 ANÁLISIS DE AGUA - DETERMINACIÓN DE CLORUROS TOTALES EN AGUAS NATURALES, RESIDUALES Y RESIDUALES TRATADAS (2001), la determinación de cloruros por este método se basa en una valoración con nitrato de plata utilizando como indicador cromato de potasio. La plata reacciona con los cloruros para formar un precipitado de cloruro de plata de color blanco. En el momento cercano al punto de equivalencia al agotarse el ion cloruro, empieza la precipitación del cromato. La formación de cromato de plata puede identificarse por el cambio de color de la disolución a anaranjado-rojizo, así como en la forma del precipitado, en este momento se da por terminada la valoración.

1.12 Cloro libre y total

La medición de cloro libre y cloro total se realizó mediante el método 8021 de la EPA (2014): Chlorine, Free USEPA DPD Method 8021, basado en una medición colorimétrica empleando un equipo marca HACH modelo 5953000, el cual se mide mediante la reacción del cloro libre presente en la muestra con N, N dietil p-fenileno-diamina (DPD), para formar un color rosa proporcional a la concentración de cloro. Los resultados del ensayo se miden a una longitud de onda de 530 nm.

1.13 Nitrógeno total (orgánico y amoniacal)

Para la realización del análisis de nitrógeno total se utilizó el procedimiento de la norma mexicana en vigor NMX-AA-026-SCFI-2010 ANÁLISIS DE AGUA - MEDICIÓN DE NITRÓGENO TOTAL KJELDAHL EN AGUAS NATURALES, RESIDUALES Y RESIDUALES TRATADAS (2010).

2. Determinación de las concentraciones de diclofenaco

Las muestras se separaron e identificaron en dos segmentos, los contenedores fueron acondicionados para evitar el paso de luz a través de estos, como recomienda el método de la EPA (2007): Method 1694: Pharmaceuticals and Personal Care Products in Water, Soil, Sediment, and Biosolids by HPLC/MS/MS:

- Afluente Fármacos (AF)
- Efluente Fármacos (EF)

Se filtró la muestra con una malla de 1 mm para remover sólidos grandes. Posteriormente se

transportó la muestra en oscuridad a 4°C y en el laboratorio inmediatamente a la llegada, se filtró la muestra con filtros de microfibras de vidrio Whatman™ con diámetro de 55mm. Se mantuvieron las muestras en la oscuridad y a una temperatura de -20°C.

2.1 Extracción en fase sólida

El método recomienda realizar la extracción dentro de las primeras 48 horas posteriores al muestreo, de no ser esto posible se deberá congelar la muestra para almacenarla máximo durante siete días, en este caso se mantuvo en congelación y se realizó la extracción al quinto día después del muestreo.

Se utilizó el equipo de extracción en fase sólida (SPE) Visiprep™ Solid Phase Extraction Vacuum Manifold y para extraer los analitos de interés en muestras acuosas se utilizó la misma metodología que la EPA (2007): Method 1694: Pharmaceuticals and Personal Care Products in Water, Soil, Sediment, and Biosolids by HPLC/MS/MS.

Se realizó la extracción por triplicado para las muestras AF y EF, utilizando dos cartuchos C8 marca Hypersep de 50mg y un cartucho selectivo para AINEs marca Supelco para cada una. En todos ellos se realizaron los mismos procedimientos de la EFS:

- Acondicionamiento: Se agregaron dos volúmenes de 10 mL de metanol seguido de 6 mL de agua destilada.
- Carga: Se administraron 100 mL de cada muestra (AF y EF) por triplicado a un flujo de 5-10 mL/min.
- Lavado: se agregaron 6 mL de agua destilada y se dejaron secar a vacío por 30 min.
- Elución: Se eluyó con 12 mL de metanol, los eluatos se recibieron en viales de 15 mL.

Una vez realizada la extracción, dicho extracto deberá mantenerse en oscuridad a -20 °C y analizarse dentro de los 40 días posteriores.

3. Preparación de soluciones estándar y análisis espectrofotométrico

Se prepararon soluciones estándar del AINE a cuantificar, diclofenaco marca Sigma Aldrich con pureza $\geq 99\%$, se prepararon las soluciones en concentraciones de 1, 4, 10, 20 y 30 ppm para realizar la curva de calibración en el equipo. Se creó y configuró el método en espectrofotómetro UV-Visible marca Thermo Fisher Scientific modelo Nanodrop 2000, con las especificaciones

consideradas (lectura a 242 nm) por Garbey *et al.* (2015), para la detección de moléculas orgánicas de carácter ácido como lo son los fármacos de esta categoría. Posteriormente se obtuvieron las concentraciones en las muestras de agua residual AF y EF de diclofenaco a través de la lectura con el mismo equipo y con la curva de calibración calculada. Además, se consideró realizar un análisis cualitativo con un equipo de espectroscopía FTIR marca Thermo Fisher Scientific Modelo Nicolet 6700, para detectar efectivamente las moléculas que nos indiquen la presencia del fármaco en la muestra.

Resultados

1. Caracterización fisicoquímica

1.1 Afluente

A continuación, se muestran los resultados consolidados obtenidos del afluente en la tabla 1, además de la adición de los límites máximos permisibles (LMP), de las normas mexicanas vigentes que regulan la calidad de agua en el país, esto con el fin de comparar los resultados con la legislación aplicable. Se marcaron con un * aquellos parámetros fuera del límite.

1.2 Efluente

Tabla 1. Consolidado de parámetros fisicoquímicos afluente.

Parámetro	Resultado	LMP NOM-002-SEMARNAT-	LMP Reglamento Municipal de Ecología y Protección al Ambiente
pH	8.02	No definido	6-9
Temperatura	27.6 °C	No definido	25-35 °C
Conductividad	1021 µS/cm	No definido	2500 µS/cm
Sólidos sedimentables	5.0 mL/L	10 mL/L	1.5 mL/L*
Sólidos totales	718 mg/L	No definido	2100 mg/L
Sólidos disueltos totales	529 mg/L	No definido	1000 mg/L
Sólidos suspendidos totales	189 mg/L	No definido	180 mg/L*
Oxígeno disuelto	7.29 mg/L	No definido	No definido
Demanda bioquímica de oxígeno	109 mg/L	No definido	220 mg/L
Demanda química de oxígeno	106.73 mg/L	No definido	190 mg/L
Turbiedad	55 NTU	No definido	50 NTU*
Dureza total	235 mg/L	No definido	300 mg/L
Cloruros totales	122.83 mg/L	No definido	No definido
Cloro libre	0.11 mg/L	No definido	1 mg/L
Cloro Total	0.18 mg/L	No definido	No definido
Nitrógeno amoniacal	23.2 mg/L	No definido	20 mg/L*
Nitrógeno orgánico	1.46 mg/L	No definido	No definido
Nitrógeno total	24.66 mg/L	No definido	26 mg/L

En la tabla 2 mostrada a continuación, se concentran los resultados obtenidos del efluente, además de la adición de los límites máximos permisibles de las normas vigentes que regulan la calidad de agua en el país, esto con el fin de comparar los resultados con la legislación aplicable. Se marcaron con un * aquellos parámetros fuera del límite.

2. Cuantificación de diclofenaco

Derivado del análisis de los estándares se obtuvieron los comportamientos de cada una de las concentraciones de estos en el espectro UV-Visible, así como finalmente una gráfica consolidada en la figura 1.

Una vez realizadas las detecciones se obtuvo la

Tabla 2. Consolidado de parámetros fisicoquímicos efluente.

Parámetro	Resultado	LMP NOM-003-SEMARNAT-	LMP Reglamento Municipal de Ecología y Protección al Ambiente
pH	7.57	No definido	6-9
Temperatura	30.0 °C	No definido	25-35 °C
Conductividad	1395 S/cm	No definido	2500 µS/cm
Sólidos sedimentables	2.0 mL/L	No definido	1.5 mL/L*
Sólidos totales	774 mg/L	No definido	2100 mg/L
Sólidos disueltos totales	730 mg/L	No definido	1000 mg/L
Sólidos suspendidos totales	44 mg/L	30 mg/L	180 mg/L
Oxígeno disuelto	7.08 mg/L	No definido	No definido
Demanda bioquímica de oxígeno	73 mg/L	30 mg/L	220 mg/L
Demanda química de oxígeno	83.492 mg/L	No definido	190 mg/L
Turbiedad	14 NTU	No definido	50 NTU
Dureza total	195 mg/L	No definido	300 mg/L
Cloruros totales	181.39 mg/L	No definido	No definido
Cloro libre	1.24 mg/L	No definido	1 mg/L*
Cloro total	2.19 mg/L	No definido	No definido
Nitrógeno amoniacal	5.82 mg/L	No definido	20 mg/L
Nitrógeno orgánico	1.23 mg/L	No definido	No definido
Nitrógeno total	7.05 mg/L	No definido	26 g/L

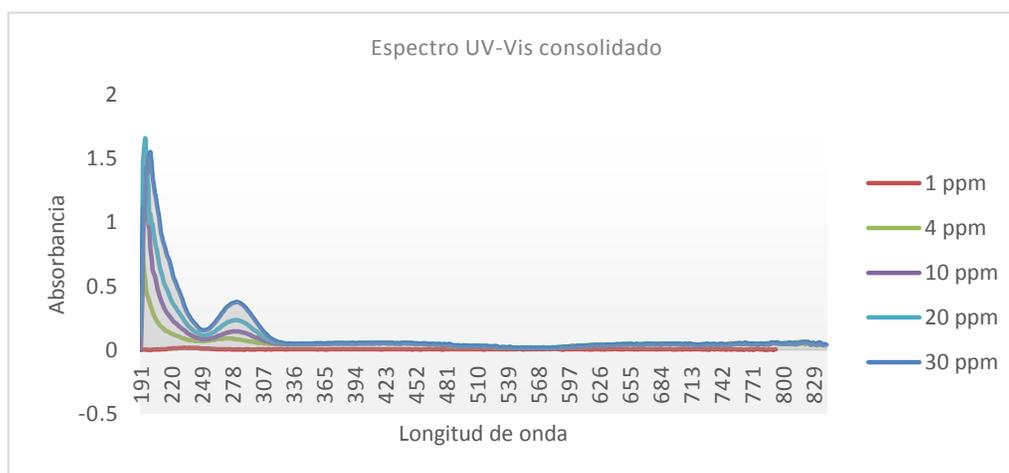


Figura 1. Espectro UV-Vis de diclofenaco consolidado.

curva de calibración con un coeficiente de correlación > 0.999 , como se presenta en la figura 2.

2.1 Afluente

Las muestras del afluente se analizaron por triplicado, identificadas de la siguiente manera:

1. Muestra AF-C8 que comprende una muestra de agua extraída con el cartucho C8.
2. Muestra AF-C8-SPK que comprende a la muestra de agua que fue extraída con un cartucho C8 y la cual se preparó como dilución a 1 ppm.
3. Muestra AF-AINE que está constituida de una muestra de agua extraída con el cartucho selectivo para AINEs Supelco.

Utilizando la curva de calibración obtenida de la medición con los estándares, se calcularon las concentraciones de diclofenaco en las tres muestras, utilizando la ecuación de la recta se obtuvieron los siguientes valores de concentraciones mostrados en la tabla 3.

2.2 Efluente

De igual forma las muestras del efluente se analizaron por triplicado, identificadas de la siguiente manera:

1. Muestra EF-C8 que comprende una muestra de agua extraída con el cartucho C8.
2. Muestra EF-C8-SPK que comprende a la muestra de agua que fue extraída con un cartucho C8 y la cual se preparó como dilución a 1 ppm.
3. Muestra EF-AINE que está constituida de una muestra de agua extraída con el cartucho selectivo para AINEs Supelco.

De las tres muestras analizadas, únicamente se logró detectar absorbancia con valores positivos en la muestra EF-C8-SPK, las otras dos quedaron fuera del rango de detección del equipo.

Utilizando nuevamente la curva de calibración obtenida de la medición con los estándares, se calculó la concentración de diclofenaco en la

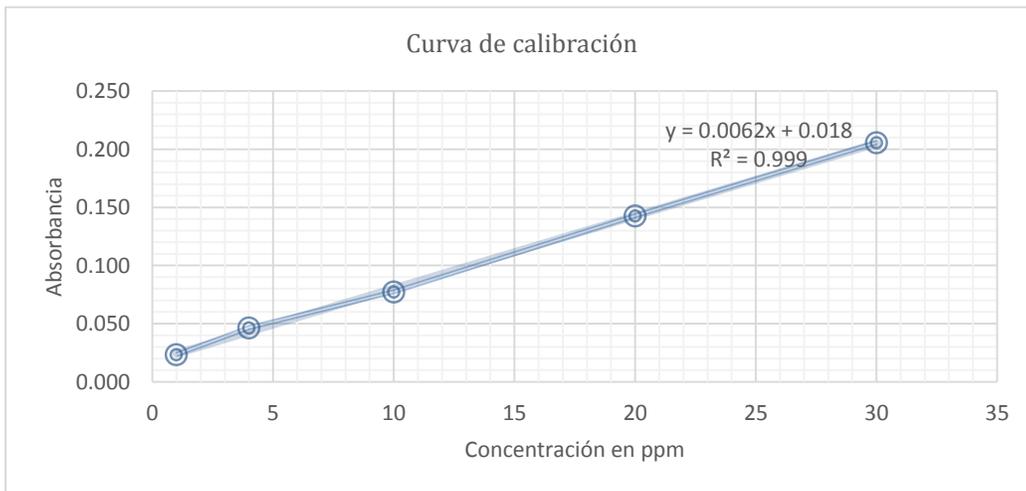


Figura 2. Curva de calibración del diclofenaco.

Tabla 3. Resultados de mediciones de absorbancia afluente.

Longitud de onda	Muestra	Absorbancia	Ecuación	Resultado (ppm)
242	AF-C8	0.019	$Y = 0.0062x + 0.018$	0.16
242	AF-C8-SPK	0.025	$Y = 0.0062x + 0.018$	1.12
242	AF-AINE	0.022	$Y = 0.0062x + 0.018$	0.64

muestra EF-C8-SPK, utilizando la ecuación de la recta se obtuvo la concentración de 0.96 ppm. Se obtuvo la lectura esperada por la adición de la concentración conocida del estándar (1ppm).

2.3 Afluente y efluente por Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier

Adicionalmente, se realizaron análisis en espectroscopia infrarroja FTIR, esto para la confirmación de la presencia de las moléculas del diclofenaco en las muestras de agua. En la figura 3

se presentan los espectros correspondientes al estándar de diclofenaco a 30 ppm (rojo), metanol (verde) que fue el solvente diluyente, y finalmente los espectros de las muestras AF-C8 (morado), AF-AINE (azul) y EF-C8-SPK (naranja).

Los picos en las longitudes de ondas nos determinan el tipo de molécula que se encuentra presente, en cuanto a la identificación del diclofenaco, se observaron diversos picos y entre los más importantes, se encuentran aquellos en las

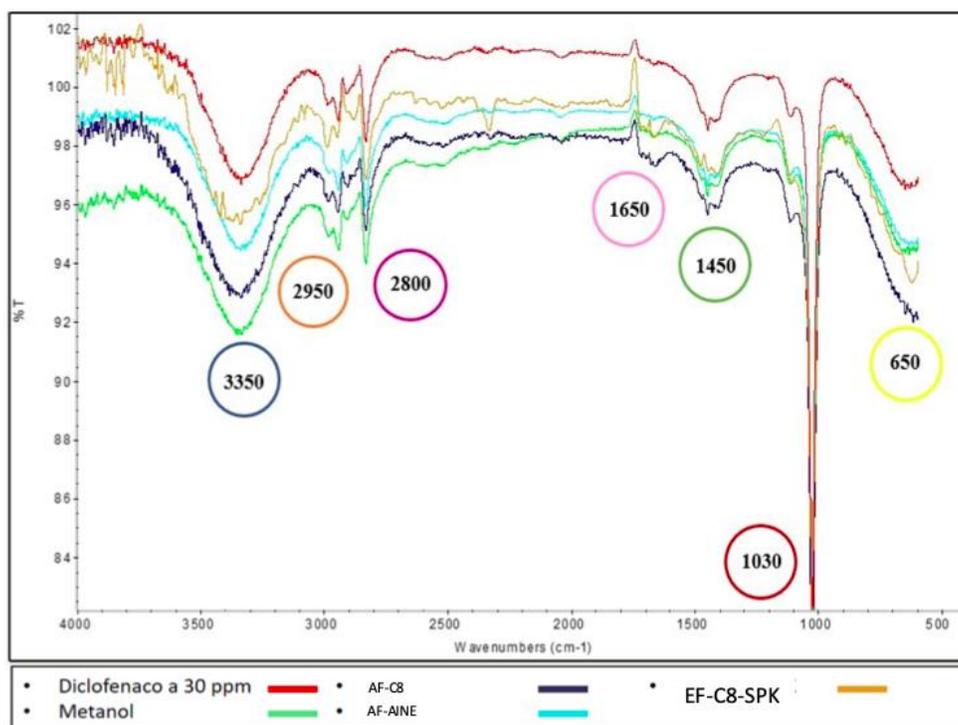


Figura 3. Espectro Infrarrojo consolidado.

Tabla 4. Interpretación de radicales en espectro infrarrojo. Fuente: (Santibañez Villegas, 2014).

Radical	Longitud de onda (cm ⁻¹)	Longitud de onda figura 11
N-H	3750-3000	3350
Ar-H	3300-2900	2950
H-C=O	3000-2700	2800
C=O	1900-1650	1650
-Cl	1500-1450	1450
OH	1000-1200	1030
Anillos aromáticos	1000-650	650

longitudes de onda en cm-1: 3350, 2800, 1450 y 650 que corresponden a los grupos funcionales amino, carboxilo, radicales de cloro y anillos aromáticos, respectivamente. En la tabla 4 se presentan los rangos en los que se encuentran estos y algunos otros grupos funcionales.

Discusión

Como se pudo observar en la sección anteriormente descrita que, comparando los resultados de parámetros fisicoquímicos obtenidos con aquellos regulados por la normativa, el agua del afluente se considera de calidad insuficiente, encontrándose sobre todo fuera de límite los parámetros que consideran la cantidad de sólidos presentes, correlacionado con la turbiedad, además de la carga de nitrógeno amoniacal, la cual supone una alta contaminación de aguas sanitarias.

Esto quiere decir que las aguas que convergen en el canal contienen las descargas de las distintas industrias, comercios y zonas habitaciones donde en al menos una de estas no están en cumplimiento con la legislación.

La industria es la que se encuentra más regulada a través de los permisos de descarga que otorga la junta municipal de agua y saneamiento (JMAS), sin embargo, existen algunas excepciones como están el pago de excedentes para aquellas descargas que no cumplen con los límites máximos permisibles, estipulados por el Reglamento Municipal de Ecología y Protección al Ambiente de Ciudad Juárez.

Por lo tanto, no es de extrañarse que se encuentren resultados de este tipo donde la calidad del agua residual este por debajo de aquella que se supone se encuentra regulada.

En el caso de las aguas provenientes del tratamiento en la PTAR Sur, se observa que los sólidos sedimentables se encuentran arriba del límite, sin embargo, es de considerarse que el punto de muestreo es convergente del efluente al canal, por ende, el suelo en esta zona carece de compactación generando erosión hídrica por parte del efluente al momento de la descarga en la planta.

Otro parámetro fuera en las descargas del efluente es el cloro libre. Este demuestra que la planta está inyectando demasiado cloro y no considera los parámetros requeridos en el efluente de descarga. A pesar de que el cloro ayuda a la eliminación de agentes patógenos, su exceso en medios donde exista contacto con la materia orgánica (como sería

el caso del canal), propicia a la formación de agentes tóxicos como lo son los compuestos clorometanos.

Para el caso de la cuantificación del diclofenaco, las concentraciones obtenidas en el afluente son similares a aquellas encontradas por Martínez, Armenta, De la Guardia y Esteve (2016), en el lago Albufera, zanjas de riego y alcantarillado cerca del área metropolitana de Valencia, España, donde obtuvieron concentraciones en el rango de los 110-150 ppb. Es común encontrar en los diversos estudios que, en los efluentes, no se logran detectar concentraciones de fármacos o que se reducen considerablemente, debido a una posible degradación a través del proceso de tratamiento, algunos de estos son los realizados por Madikizela y Chimuka (2017), que en el caso del diclofenaco se encontró una degradación de 87.5%, bajando hasta una concentración de 0.06 ppb. En el estudio de Lacina, Mravcová y Vávrová (2012), existieron porcentajes de remoción hasta del 45%. Existen incluso estudios como el de Kanama *et al.* (2018), en donde algunos compuestos pasaron de tener una concentración detectable en el afluente, y en el efluente ya no se logró detectar concentración alguna.

Por último, en el análisis de infrarrojo por transformada de Fourier, el espectro dejó ver que las muestras presentan los principales grupos funcionales del diclofenaco, lo cual demuestra su identidad, de manera similar al estudio realizado por Tapia-Chacaltana (2015), donde obtuvo un espectro análogo al del presente trabajo.

Conclusiones

En el presente estudio, se desarrolló un método selectivo, para la identificación y cuantificación de diclofenaco en agua residual. El método a través de técnicas espectrofotométricas logró ser eficaz para la obtención de resultados confiables, dado el coeficiente de correlación de la curva obtenida que fue mayor a 0.99.

Como ya se abordó en un principio, la presencia de fármacos o en sí, de cualquier PPCP, debería ser foco de atención para las autoridades en la materia; este proyecto logró demostrar, que, aunque en una concentración muy baja, se encuentran presentes en las aguas residuales de la ciudad. El presente trabajo contó con limitaciones y dificultades técnico-operativas, sin embargo, se espera con el tiempo

lograr perfeccionar y pulir las técnicas desde las fases de muestreo hasta el análisis cuantitativo.

Se recomienda en un futuro, considerar este estudio y realizar los análisis de determinación de AINEs con equipos de mayor precisión dadas las bajas concentraciones en se encuentran en el ambiente, como ya se mostró en los artículos citados anteriormente. De igual forma se espera que se considere el análisis de los PPCP, en puntos críticos ya sea en las salidas de los hospitales, en laboratorios de tipo farmacéutico e inclusive en zonas habitacionales.

Bibliografía

- Arriols, E. (2018). Qué son las aguas residuales y cómo se clasifican. [En línea] *ecologiaverde.com*. Disponible en: <https://www.ecologiaverde.com/que-son-las-aguas-residuales-y-como-se-clasifican-1436.html> [Accedido 31 marzo 2019].
- Carpinteiro-Botana, J. (2005). Contribución a la determinación de contaminantes polares en muestras medioambientales mediante microextracción en fase sólida y cromatografía de gases. Santiago de Compostela, febrero de 2005: Universidad de Santiago de Compostela, pp.67-205.
- Comisión Nacional del Agua (CONAGUA). (2014). Ciudad Juárez llega a 100 por ciento en el tratamiento de aguas negras. [En línea] Disponible en: <https://www.gob.mx/conagua/prensa/ciudad-juarez-llega-a-100-por-ciento-en-el-tratamiento-de-aguas-negras> / [Accedido 18 febrero 2019].
- Comisión Nacional del Agua (CONAGUA). (2017). Catálogo de plantas de tratamiento de aguas residuales en operación de CONAGUA. [En línea] Disponible en: <https://datos.gob.mx/busca/dataset/catalogo-de-plantas-de-tratamiento-de-aguas-residuales-en-operacion-de-conagua> [Accedido 18 febrero 2019].
- DeRuiter, J. (2002). NON-STEROIDAL ANTIINFLAMMATORY DRUGS (NSAIDS). Principles of Drug Action 2. [En línea] pp.1-26. Disponible en: <https://es.scribd.com/document/208784763/NSAIDs-Jack-DeRuiter-Principles-of-Drug-Action-2-Fall-2002> [Accedido 30 marzo 2019].
- Environmental Protection Agency (EPA) (2007). Method 1694: Pharmaceuticals and Personal Care Products in Water, Soil, Sediment, and Biosolids by HPLC/MS/MS. Washington, DC: EPA, pp.1-77.
- Environmental Protection Agency (EPA) (2014). Chlorine, Free USEPA DPD Method 8021| US EPA. [En línea] Disponible en: <https://www.hach.com/asset-get.download-en.jsa?code=55577> [Accedido 15 septiembre 2019].
- Environmental Protection Agency (EPA) (2016). Contaminants of Emerging Concern including Pharmaceuticals and Personal Care Products | US EPA. [En línea] Disponible en: <https://www.epa.gov/wqc/contaminants-emerging-concern-including-pharmaceuticals-and-personal-care-products> [Accedido 31 enero 2019].
- Gobierno Municipal de Ciudad Juárez (1998). Reglamento Municipal de Ecología y Protección al Ambiente. Disponible en: <http://www.juarez.gob.mx/2015cf/transparencia/docs.php?file=183015> [Accedido 26 septiembre 2019].
- Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI). (2019). División municipal. Chihuahua. [En línea] Disponible en: http://cuentame.inegi.org.mx/monografias/informacion/chi_h/territorio/div_municipal.aspx?tema=me&e=08 [Accedido 18 febrero 2019].
- Kanama, K., Daso, A., Mpenyana-Monyatsi, L., Coetzee, M. (2018). Assessment of Pharmaceuticals, Personal Care Products, and Hormones in Wastewater Treatment Plants Receiving Inflows from Health Facilities in North West Province, South Africa. *Journal of Toxicology*, pp.1-15. <https://doi.org/10.1155/2018/3751930>
- Lacina, P., Mravcová, L., Vávrová, M. (2012). Application of comprehensive two-dimensional gas chromatography with mass spectrometric detection for the analysis of selected drug residues in wastewater and surface water. *Journal of Environmental Sciences*, 25(1), pp.204-212. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(12\)60006-0](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(12)60006-0)
- Madikizela, L., Chimuka, L. (2017). Simultaneous determination of naproxen, ibuprofen and diclofenac in wastewater using solid-phase extraction with high performance liquid chromatography. *Water SA*, 43(2), pp.264-274. <http://dx.doi.org/10.4314/wsa.v43i2.10>
- Martínez-Sena, T., Armenta, S., Guardia, M., Esteve-Turrillas, F. (2016). Determination of non-steroidal anti-inflammatory drugs in water and urine using selective molecular imprinted polymer extraction and liquid chromatography. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 131, pp.48-53. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2016.08.006>
- McGettigan, P., Henry, D. (2013). Use of Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs That Elevate Cardiovascular Risk: An Examination of Sales and Essential Medicines Lists in Low-, Middle-, and HighIncome Countries. *PLOS Medicine*, 10 (2), 1-6. <https://doi.org/10.1371/journal.pmed.1001388.t001>
- Millán, F. (2016). Libro de Espectroscopía UV Visible. Research gate. [En línea] Disponible en: https://www.researchgate.net/publication/306350453_Libro_de_Espectroscopia_UV_Visible [Accedido 18 octubre 2019].
- Murray, K. (2006). GC-MS Schematic. [Imagen] Disponible en: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Gcms_schematic.gif [Accedido 31 marzo 2019].
- NORMA MEXICANA NMX-AA-003-1980 AGUAS RESIDUALES.- MUESTREO (1980). Diario Oficial de la Federación.
- NORMA MEXICANA NMX-AA-004-SCFI-2000 DETERMINACIÓN DE SÓLIDOS SEDIMENTABLES EN AGUAS NATURALES, RESIDUALES Y RESIDUALES TRATADAS (2000). Diario Oficial de la Federación.
- NORMA MEXICANA NMX-AA-005-SCFI-2013 ANÁLISIS DE AGUA – MEDICIÓN DE GRASAS Y ACEITES RECUPERABLES EN AGUAS NATURALES, RESIDUALES Y RESIDUALES TRATADAS (2013) Diario Oficial de la Federación.
- NORMA MEXICANA NMX-AA-008-SCFI-2016 ANÁLISIS DE AGUA.- MEDICIÓN DEL pH EN AGUAS NATURALES, RESIDUALES Y RESIDUALES TRATADAS.- MÉTODO DE PRUEBA (2016). Diario Oficial de la Federación.
- NORMA MEXICANA NMX-AA-012-SCFI-2001 DETERMINACIÓN DE OXÍGENO DISUELTO EN

- AGUAS NATURALES, RESIDUALES Y RESIDUALES TRATADAS (2001). Diario Oficial de la Federación.
- NORMA MEXICANA NMX-AA-026-SCFI-2010 ANÁLISIS DE AGUA - MEDICIÓN DE NITRÓGENO TOTAL KJELDAHL EN AGUAS NATURALES, RESIDUALES Y RESIDUALES TRATADAS (2010). Diario Oficial de la Federación.
- NORMA MEXICANA NMX-AA-028-SCFI-2001 DETERMINACIÓN DE LA DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXÍGENO EN AGUAS NATURALES, RESIDUALES (DBO5) Y RESIDUALES TRATADAS (2001). Diario Oficial de la Federación.
- NORMA MEXICANA NMX-AA-034-SCFI-2001 DETERMINACIÓN DE SÓLIDOS Y SALES DISUELTAS EN AGUAS NATURALES, RESIDUALES Y RESIDUALES TRATADAS Diario Oficial de la Federación.
- NORMA MEXICANA NMX-AA-038-SCFI-2001 ANÁLISIS DE AGUA - DETERMINACIÓN DE TURBIEDAD EN AGUAS NATURALES, RESIDUALES Y RESIDUALES TRATADAS (2001). Diario Oficial de la Federación.
- NORMA MEXICANA NMX-AA-039-SCFI-2001 ANÁLISIS DE AGUAS - DETERMINACIÓN DE SUSTANCIAS ACTIVAS AL AZUL DE METILENO (SAAM) EN AGUAS NATURALES, POTABLES, RESIDUALES Y RESIDUALES TRATADAS (2001). Diario Oficial de la Federación.
- NORMA MEXICANA NMX-AA-072-SCFI-2001 ANÁLISIS DE AGUA - DETERMINACIÓN DE DUREZA TOTAL EN AGUAS NATURALES, RESIDUALES Y RESIDUALES TRATADAS (2001). Diario Oficial de la Federación.
- NORMA MEXICANA NMX-AA-073-SCFI-2001 ANÁLISIS DE AGUA - DETERMINACIÓN DE CLORUROS TOTALES EN AGUAS NATURALES, RESIDUALES Y RESIDUALES TRATADAS (2001). Diario Oficial de la Federación.
- NORMA MEXICANA NMX-AA-093-SCFI-2000 ANÁLISIS DE AGUA - DETERMINACIÓN DE LA CONDUCTIVIDAD ELECTROLÍTICA (2000). Diario Oficial de la Federación.
- NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-002-SEMARNAT-1996, Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal. (1996). Diario Oficial de la Federación.
- NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-003-SEMARNAT-1997, Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes para las aguas residuales tratadas que se reúsen en servicios al público. (1997). Diario Oficial de la Federación.
- Perea Martínez, A., López Navarrete, G., de la Osa Busto, M., Reyes Gómez, U. (2016). Antiinflamatorios no esteroideos y sus aplicaciones terapéuticas (Parte 1). Bol Clin Hosp Infant Edo Son. [En línea] 33(2), pp.73-82. Disponible en: <http://www.medigraphic.com/pdfs/bolclinhosinfson/bis-2016/bis162e.pdf> [Accedido 19 marzo 2019].
- Pérez Álvarez, J., Fernández, S., Ferrero, M., Sánchez Jiménez, J., Suárez Corteguera, P., Huerta Rodríguez, C., Fajardo Ibañez, J., López Pacetti, M., Hernández, M., García Álvarez, A. (2017). Fármacos en aguas residuales. TecnoAqua, [En línea] 27, pp.70-73. Disponible en: <https://www.tecnoaqua.es/articulos/20171031/articulo-tecnico-farmacos-aguas-residuales-microcontaminantes#.XMSPOuSovVJ> [Accedido 27 abril 2019].
- Quesada Peñate, I., Jáuregui Haza, U., Wilhelm, A., Delmas, H. (2009). Contaminación de las aguas con productos farmacéuticos. Estrategias para enfrentar la problemática. CENIC Ciencias Biológicas., [En línea] 40(3), pp.173-179. Disponible en: <https://revista.cnic.edu.cu/revistaCB/sites/default/files/articulos/Articulo%20No%205%20B36%20-%2008%20pp173-179.pdf> [Accedido 19 marzo 2019]
- Ríos-Quintana, R., Estrada-Hernández, L. (2018). Descripción y cuantificación de riesgos atribuidos a analgésicos antiinflamatorios no esteroideos no selectivos consumidos por la población mexicana. Medicina Interna de México, [En línea] 34(2). Disponible en: <https://medicinainterna.org.mx/article/descripcion-y-cuantificacion-de-riesgos-atribuidos-a-analgescicos-antiinflamatorios-no-esteroides-no-selectivos-consumidos-por-la-poblacion-mexicana/> [Accedido 31 enero 2019].
- Santibañez-Villegas, S. (2014). DETERMINACIÓN DE LA CINÉTICA DE DEGRADACIÓN DE DICLOFENACO, IBUPROFENO Y SU MEZCLA, A TEMPERATURA AMBIENTE. [En línea] Disponible en: <https://core.ac.uk/reader/55519602> [Accedido 25 octubre 2019].
- Tapia Chacaltana, Q. (2015). Determinación del diclofenaco por análisis instrumental en medicamentos de marca. [En línea] Disponible en: https://alicia.concytec.gob.pe/vufind/Record/UNAC_913bc6bdaad9c16250f5d1f2dd439017 [Accedido 25 octubre 2019].
- Tejada, C., Quiñonez, E., Peña, M. (2014). Contaminantes Emergentes en Aguas: Metabolitos de Fármacos. Una Revisión. Revista Facultad de Ciencias Básicas, 10(1), 80-101.