

**EVALUACIÓN DE ENCAPSULADOS PARA EL CONTROL DE CONTAMINANTES
EMERGENTES EN AGUAS**

DIANA ALEJANDRA ROJAS VÁSQUEZ

**Proyecto Integral para optar el título de
Ingeniero Químico**

Director

DR. ALEJANDRO PÉREZ FLÓREZ

Químico, M. SC., PhD.

Co Director

DR. CRISPÍN CELIS

Químico, M. SC., PhD.

FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMERICA

FACULTAD DE INGENIERIAS

PROGRAMA DE INGENIERIA QUIMICA

BOGOTA D.C.

2021

NOTA DE ACEPTACIÓN

Nombre
Presidente Jurado

Nombre
Jurado

Nombre
Jurado

Bogotá D.C., mayo de 2021

DIRECTIVOS DE LA UNIVERSIDAD

Presidente de la Universidad y Rector del Claustro

Dr. MARIO POSADA GARCÍA-PEÑA

Vicerrectoría Académica y de Investigaciones

Dra. ALEXANDRA MEJÍA GUZMAN

Vicerrector Administrativo y Financiero

Dr. RICARDO ALFONSO PEÑARANDA CASTRO

Secretario General

Dr. JOSE LUIS MACÍAS RODRÍGUEZ

Decano de la Facultad

Ing. JULIO CÉSAR FUENTES ARISMENDI

Director de Programa de Ingeniería Química

Ing. NUBIA LILIANA BECERRA OSPINA

DEDICATORIA

Le dedico este logro a mis padres, Diana Vásquez y Fernando Rojas por guiarme y apoyarme en cada paso de mi carrera profesional y de mi vida. A mi hermano, Diego Fernando Rojas Vásquez y a mi compañero sentimental Nicolás Camacho Bonilla por estar presente a lo largo de este proceso. A mis amigos, especialmente a Natalia Ochoa Sánchez por su gran amistad e incondicionalidad durante estos cinco años, y especialmente durante el desarrollo de mi trabajo, siempre tuvo la mejor disposición para apoyarme. A todos ellos les agradezco por ser parte de mi vida y con orgullo, este trabajo es dedicado a ustedes.

AGRADECIMIENTOS

Le agradezco primeramente a Dios, por permitirme tener la disciplina y la constancia en todo esta etapa académica, a mi familia porque de una u otra manera aportaron a este logro, su amor, comprensión y apoyo me han forjado a ser mejor cada día. A mi director de tesis, el Doctor Alejandro Pérez Flórez por su comprensión, guía y tiempo dedicado. Agradezco a mis amigos por su inmenso cariño y compañerismo durante los cinco años. A los profesores, siempre estuvieron dispuestos a brindarme la mejor enseñanza para hoy finalmente terminar un trabajo que resume todas las capacidades de una futura Ingeniera Química. A todos ellos gracias.

Las directivas de la Universidad de América, los jurados calificadores y el cuerpo docente no son responsables por los criterios e ideas expuestas en el presente documento. Estos corresponden únicamente a los autores.

TABLA DE CONTENIDO

| | pág. |
|--|-----------|
| 1. MARCO TEÓRICO | 19 |
| 1.1. El agua y su problemática | 19 |
| <i>1.1.1. Aguas superficiales</i> | <i>20</i> |
| <i>1.1.2. Aguas subterráneas</i> | <i>20</i> |
| <i>1.1.3. Aguas residuales</i> | <i>21</i> |
| 1.2. Contaminantes emergentes | 25 |
| <i>1.2.1. Clasificación de los contaminantes emergentes</i> | <i>26</i> |
| <i>1.2.2. Fuente y destino de los contaminantes emergentes</i> | <i>30</i> |
| <i>1.2.3. Riesgos eco toxicológicos de los contaminantes emergentes</i> | <i>32</i> |
| <i>1.2.4. Riesgos económicos de la presencia de contaminantes emergentes</i> | <i>35</i> |
| 1.3. Tipos de sistemas de tratamiento para contaminantes emergentes | 35 |
| <i>1.3.1. Procesos fisicoquímicos</i> | <i>35</i> |
| <i>1.3.2. Procesos biológicos</i> | <i>36</i> |
| <i>1.3.3. Tratamientos combinados</i> | <i>36</i> |
| <i>1.3.4. Procesos de oxidación avanzada</i> | <i>36</i> |
| 1.4. Adsorción | 36 |
| <i>1.4.1. Sólidos adsorbentes</i> | <i>37</i> |
| 1.5. Encapsulación | 37 |
| <i>1.5.1. Agentes encapsulantes</i> | <i>38</i> |
| 1.6. Isotermas de adsorción | 39 |
| <i>1.6.1. Isoterma de Langmuir</i> | <i>39</i> |
| <i>1.6.2. Isoterma de Freundlich</i> | <i>40</i> |
| 1.7. Modelos cinéticos de adsorción | 41 |
| <i>1.7.1. Modelo Pseudo primer orden</i> | <i>41</i> |
| <i>1.7.2. Modelo Pseudo segundo orden</i> | <i>41</i> |
| <i>1.7.3. Modelo de transferencia de masa: Difusión intrapartícula.</i> | <i>42</i> |

| | |
|--|-----------|
| 2. PRESENCIA DE LOS CONTAMINANTES EMERGENTES EN AGUAS | 43 |
| 2.1. Contaminantes emergentes a nivel mundial | 43 |
| 2.1.1. <i>Aguas residuales</i> | 44 |
| 2.1.2. <i>Aguas residuales hospitalarias</i> | 46 |
| 2.1.3. <i>Agua potable</i> | 46 |
| 2.2. Contaminantes emergentes en África | 46 |
| 2.2.1. <i>Aguas residuales</i> | 47 |
| 2.2.2. <i>Agua potable</i> | 49 |
| 2.2.3. <i>Aguas subterráneas</i> | 50 |
| 2.2.4. <i>Aguas superficiales</i> | 51 |
| 2.3. Contaminantes emergentes en Asia | 51 |
| 2.3.1. <i>Aguas residuales</i> | 52 |
| 2.3.2. <i>Aguas superficiales</i> | 52 |
| 2.3.3. <i>Aguas subterráneas</i> | 53 |
| 2.4. Contaminantes emergentes en Europa | 53 |
| 2.4.1. <i>Aguas residuales</i> | 54 |
| 2.4.2. <i>Aguas subterráneas</i> | 55 |
| 2.5. Contaminantes emergentes en América | 55 |
| 2.5.1. <i>Aguas residuales</i> | 57 |
| 2.5.2. <i>Aguas superficiales</i> | 58 |
| 2.6. Contaminantes emergentes en Colombia | 59 |
| 2.6.1. <i>Aguas residuales</i> | 61 |
| 2.6.2. <i>Aguas residuales hospitalarias</i> | 61 |
| 2.6.3. <i>Aguas superficiales</i> | 62 |
| 2.7. Síntesis de datos en aguas residuales | 62 |
| 2.8. Conclusiones | 66 |
| 3. DESCONTAMINACIÓN DE EMERGENTES | 68 |
| 3.1. Procesos de descontaminación de emergentes | 68 |

| | | |
|-------------|---|------------|
| 3.2. | Encapsulación de sólidos | 73 |
| 3.3. | Selección enfocada a la remoción de antibióticos no betalactámicos. | 74 |
| 3.4. | Métodos de encapsulación para remoción de antibióticos no betalactámicos. | 75 |
| 3.4.1. | <i>Método de gelificación de alginato de sodio</i> | 75 |
| 3.4.2. | <i>Método de precipitación por goteo de Chitosan (CH).</i> | 86 |
| 3.5. | Conclusiones | 90 |
| 4. | SELECCIÓN DEL MÉTODO PARA REMOVER LA CIPROFLOXACINA | 91 |
| 4.1. | La ciprofloxacina | 91 |
| 4.2. | Condición de la muestra: Ciprofloxacina. | 92 |
| 4.3. | Variables que influyen en los encapsulados para remover la ciprofloxacina. | 93 |
| 4.3.1. | <i>Efecto del pH</i> | 93 |
| 4.3.2. | <i>Efecto de la fuerza iónica</i> | 93 |
| 4.3.3. | <i>Materias primas asociadas a la encapsulación</i> | 96 |
| 4.3.4. | <i>Sólidos adsorbentes en los encapsulados</i> | 98 |
| 4.3.5. | <i>Tiempo de equilibrio</i> | 99 |
| 4.3.6. | <i>Capacidad de adsorción y eficiencia de remoción</i> | 100 |
| 4.3.7. | <i>Capacidad de hinchamiento</i> | 101 |
| 4.4. | Consideraciones del método más adecuado | 102 |
| 4.5. | Conclusiones | 103 |
| 5. | CONCLUSIONES | 105 |
| | BIBLIOGRAFÍA | 106 |

LISTA DE FIGURAS

| | pág. |
|---|------|
| Figura 1. Recurso de agua total disponible (1985-2010) | 20 |
| Figura 2. Clasificación y flujos de las aguas residuales. | 21 |
| Figura 3. Proporción de aguas residuales tratadas y no tratadas que son vertidas en fuentes hídricas. | 24 |
| Figura 4. Producción académica sobre contaminantes emergentes en aguas residuales en el periodo de 2010-2020. | 26 |
| Figura 5. Rutas y destino de los productos farmacéuticos en el agua. | 28 |
| Figura 6. Representación de las diferentes fuentes de contaminantes emergentes y su destino. | 32 |
| Figura 7. Países líderes en publicaciones de artículos científicos en Scopus relacionados con CEs. | 44 |
| Figura 8. Concentraciones de diversos CEs en Asia, Europa y Norteamérica. | 45 |
| Figura 9. Número de estudios publicados en la región MENA. | 47 |
| Figura 10. CEs presentes en los afluentes de las aguas residuales en Sudáfrica. | 49 |
| Figura 11. Numero de documentos sobre contaminantes emergentes en Europa. | 54 |
| Figura 12. Numero de estudios (2007-2018) sobre contaminantes emergentes en aguas de América latina. | 56 |
| Figura 13. Publicaciones realizadas por diferentes países sobre la presencia de contaminantes emergentes en territorio colombiano. | 60 |
| Figura 14. Matriz de selección de los métodos viables para descontaminación de emergentes | 71 |
| Figura 15. Principio de encapsulación de sólidos. | 73 |
| Figura 16. Diagrama del método de gelificación iónica de red simple de alginato de sodio. | 78 |
| Figura 17. Diagrama del método de gelificación de doble red. | 82 |
| Figura 18. Diagrama del método de gelificación de triple red. | 85 |
| Figura 19. Diagrama del método de precipitación por goteo de Chitosan. | 88 |
| Figura 20. Efecto de la fuerza iónica en el método de gelificación de doble red de alginato de sodio modificado. | 94 |
| Figura 21. Efecto de la fuerza iónica en el método de precipitación por goteo de Chitosan | 95 |
| Figura 22. Matriz de selección del método adecuado de encapsulación. | 96 |

Figura 23. Grado de hinchamiento de los dos procedimientos de gelificación iónica de alginato de sodio.

102

Figura 24. Fotografía de perlas encapsuladas.

104

LISTA DE TABLAS

| | pág. |
|--|------------|
| Tabla 1. Clasificación de los productos farmacéuticos. | 29 |
| Tabla 2. Riesgos toxicológicos de algunos emergentes potenciales. | 33 |
| Tabla 3. Principales agentes para encapsular. | 38 |
| Tabla 4. Isotermas de Langmuir- RL | 40 |
| Tabla 5. Componentes con mayor concentración encontrados el agua potable de diferentes áreas del continente africano. | 50 |
| Tabla 6 Componentes con mayor presencia en aguas superficiales de países del continente americano. | 58 |
| Tabla 7. Identificación de los CEs de mayor presencia en aguas residuales en el marco global. | 63 |
| Tabla 8. Ventajas y desventajas de los principales procesos de remoción de CEs. | 69 |
| Tabla 9. Criterios para evaluar la viabilidad de los métodos actuales para la descontaminación de emergentes. | 72 |
| Tabla 10. Ventajas y desventajas de la Encapsulación de sólidos. | 74 |
| Tabla 11. Referencias bibliográficas asociadas a la encapsulación por gelificación iónica de alginato de sodio en Antibióticos no betalactámicos. | 76 |
| Tabla 12. Referencias bibliográficas asociadas a la encapsulación por gelificación de doble red de alginato/grafeno en Antibióticos no betalactámicos. | 81 |
| Tabla 13. Referencias bibliográficas asociadas a la encapsulación por gelificación de triple red de nanotubos de carbono/grafeno con alginato de sodio. | 84 |
| Tabla 14. Referencias bibliográficas asociadas a la encapsulación por precipitación por goteo de quitosan en Antibióticos no betalactámicos. | 87 |
| Tabla 15. Propiedades fisicoquímicas de la ciprofloxacina. | 92 |
| Tabla 16. Criterios para la viabilidad de la utilización de materias primas en los métodos de encapsulamiento. | 97 |
| Tabla 17. Sólidos adsorbentes de los encapsulados seleccionados. | 98 |
| Tabla 18. Tiempo de equilibrio. | 99 |
| Tabla 19. Capacidad de adsorción y eficiencia de remoción de los encapsulados seleccionados. | 100 |

LISTA DE SIGLAS Y ABREVIATURAS

| | |
|---------------|--|
| °C: | Grados Celsius |
| µg/L: | Microgramo por litro |
| AINE: | Antiinflamatorios no esteroideos |
| AMB: | Amberonne |
| ARD: | Aguas residuales domésticas |
| ARnD: | Aguas residuales no domésticas |
| ARV: | Antirretroviral |
| AS: | Alginato de sodio |
| BBP: | Ftalato de bencibutilo |
| BZD: | Benzodiazepinas |
| CCL: | Contaminant Candidate List (Lista de contaminantes candidatos) |
| CEs: | Contaminantes emergentes |
| CH: | Chitosan |
| CNT: | Nanotubos de carbono |
| CPX: | Ciprofloxacina |
| DBP: | Dibutilftalato |
| DCF: | Diclofenaco |
| DEP: | Dietilftalatos |
| DRX: | Difracción de rayos X |
| DDT: | Dicloro-difenil-tricloroetano |
| EPA: | Agencia de Protección medioambiental de Estados Unidos |
| FTIR: | Infrarrojo por transformada de Fourier |
| g: | Gramo |
| GO: | Graphene oxide (Oxido de grafeno) |
| ITAM: | Investigación en tecnología ambiental y de materiales |
| L-Cys: | L-Cisteína |

MENA: Medio Oriente y el norte de África

mg/L: Miligramos por litro

MP: Metilparabeno

ng/L: Nanogramos por litro

NPX: Naproxeno

OMS: Organización Mundial de la salud

ONU: Organización de las Naciones Unidas

PCBs: Bifenilos policlorados

PCP: Pentaclorofenol

pH: Potencial de hidrógeno.

PNUMA: Programa de Naciones Unidas para el Medio Ambiente

PPCP: Pharmaceutical and personal care products (Farmacéuticos y productos de cuidado personal)

PTAR: Planta de tratamiento de aguas residuales

PVA: Alcohol polivinílico

SEM: Microscopía de Barrido Electrónico

Sil: Sildenafil

TETA: Trietilentetramina

TRA: Traseolide

UE: Unión Europea

USD: Dólar estadounidense

UV: Irradiación ultravioleta

UV-VIS: Ultravioleta – Visible

VIH: Virus de la inmunodeficiencia humana

RESUMEN

El presente proyecto tiene como finalidad evaluar los encapsulados para el control de contaminantes emergentes en aguas. Inicialmente, se procedió a hacer una contextualización de la problemática del agua e identificación de las aguas residuales, así como la definición de contaminantes emergentes, su clasificación, fuente, destino y efectos al medio ambiente, al ser humano y a nivel económico. Seguido de esto, se identificaron sistemas de tratamientos actuales y se presenta la adsorción, sus modelos y cinética, así como los sólidos adsorbentes para dar un entendimiento a la encapsulación.

A partir de una búsqueda y selección de revisiones bibliográficas (*Scopus, Science Direct, Knovel*) del año 2010-2021, se logró reconocer la presencia de contaminantes emergentes en aguas a nivel global, por continentes y finalmente en Colombia. Lo anterior permitió segmentar la investigación a los antibióticos, analgésicos y antiinflamatorios como los contaminantes con gran presencia en aguas residuales medidos principalmente en las PTAR, provenientes de aguas residuales de tipo hospitalario y de industrias farmacéuticas.

Posteriormente, una vez reconocidos estos contaminantes de mayor presencia en aguas residuales se procede a identificar los métodos de encapsulamiento para la remoción de antibióticos no betalactámicos, dicha segmentación se debe a su gran presencia en aguas residuales y a su disponibilidad investigativa asociada.

Finalmente se escoge un solo antibiótico no betalactámico “Ciprofloxacina” y se establece el método más adecuado a través de una selección y comparación de variables de importancia en el proceso.

Palabras clave: Encapsulación, remoción, aguas residuales, adsorción, contaminantes emergentes, antibióticos no betalactámicos, Ciprofloxacina.

INTRODUCCIÓN

Actualmente la búsqueda de alternativas sostenibles para el tratamiento de aguas residuales se ha convertido en un tema de gran interés a nivel investigativo, ya que se ha reportado y desafortunadamente es muy visible que más del 80% de las aguas residuales en todo el mundo no se tratan; Este porcentaje está mayormente concentrado en países en vía de desarrollo donde estas aguas fluyen sin ningún tratamiento a los ríos, lagos y costas altamente productivas, lo cual afecta de manera significativa la seguridad alimentaria y el acceso al agua potable [1]. Recientemente se ha identificado la presencia de concentraciones de productos químicos sintéticos o de origen natural que tienen el potencial de causar efectos negativos al medio ambiente. Estos productos son comúnmente denominados “contaminantes emergentes”.

Los productos farmacéuticos son considerados un importante grupo de dichos contaminantes que se han caracterizado por su fácil dispersión en el medio ambiente. De hecho “se estima que el consumo de antibióticos a nivel mundial se encuentra entre las 100.000 y 200.000 toneladas por año entre uso humano y veterinario” [2]. Consecuentemente se ha considerado que el 90% de los medicamentos orales consumidos por los seres humanos, no son metabolizados y son liberados por las heces y orina que finalmente terminan en aguas residuales [2].

Con lo anterior, en la Universidad Javeriana dentro del laboratorio de Investigación en Tecnología Ambiental y Materiales (ITAM), se vienen desarrollando investigaciones sobre métodos de remoción de diferentes “contaminantes emergentes”. Se ha estudiado el mecanismo adsorción como un potencial en el tratamiento de aguas por su capacidad de remover los compuestos orgánicos e inorgánicos del medio acuoso y reutilizarse en el proceso.

La realización de este proyecto se enfoca en la identificación de métodos de encapsulamiento de sólidos para la remoción de antibióticos no betalactámicos, una técnica que permite retirar materiales del medio acuoso con mayor facilidad, garantizando mayor tamaño de partícula y siendo un potencial en la capacidad de adsorción y remoción, facilitando una matriz al material activo. La encapsulación es relativamente nueva en el sector de tratamiento de aguas, con ello el presente trabajo pretende establecer el método más adecuado para un antibiótico no betalactámico específicamente, la ciprofloxacina, por tener gran presencia en aguas residuales y por su disponibilidad a nivel investigativo asociado a encapsulados.

La importancia de este trabajo es poder generar información significativa como insumo para futuras investigaciones en los encapsulados para la remoción de contaminantes de tipo antibióticos, que permita tener una visión integral basada en principios teóricos hacia la aplicación a nivel industrial. Particularmente, el tratamiento de aguas residuales es un sector que constantemente necesita cambios en sus procesos por las necesidades ambientales.

OBJETIVOS

Objetivo general

Evaluar encapsulados de sólidos para el control de contaminantes emergentes en aguas.

Objetivos específicos

1. Reconocer los contaminantes emergentes que se encuentran con mayor presencia en aguas residuales.
2. Identificar los métodos de encapsulamiento para la remoción de contaminantes emergentes en tratamiento de aguas.
3. Establecer el método más adecuado en la encapsulación de sólidos para la remoción de contaminantes en aguas mediante comparación de metodologías presentes en referencias bibliográficas.

1. MARCO TEÓRICO

En el siguiente capítulo se presenta el estado actual del agua a nivel global como un recurso vital de consumo. Igualmente, se procede a definir las diferentes fuentes de aguas residuales y sus principales componentes, evidenciando el impacto de no tratar este tipo de aguas. Lo anterior es importante para contextualizar al lector en la identificación de los contaminantes emergentes como compuestos que tienen la capacidad de ingresar a estas aguas y causar efectos negativos tanto al medio ambiente como a la salud de los seres vivos. Se procede a dar una breve descripción de la amplia clasificación de los contaminantes emergentes y de los tipos de tratamientos convencionales que a la fecha se han utilizado para su eliminación. Así mismo se da a conocer a nivel teórico el concepto de los encapsulados de sólidos a partir del principio de adsorción. Estos conceptos van a ser desarrollados con mayor detalle más adelante, en la identificación de los tipos de encapsulados existentes hasta el momento para el uso de tratamiento de aguas.

1.1. El agua y su problemática

Los recursos hídricos se encuentran en constante cambio, producto de la alteración natural del clima y de las precipitaciones en diferentes periodos de tiempo durante un año en las diferentes regiones del mundo. Este fenómeno se presenta por condiciones adversas como la inclinación de la tierra o la rotación alrededor del sol, que consecuentemente genera cambios en los caudales superficiales de los cuerpos de agua y a su vez determina la disponibilidad o no de este recurso [1]. Sin embargo, este no es el único factor determinante en la obtención del agua.

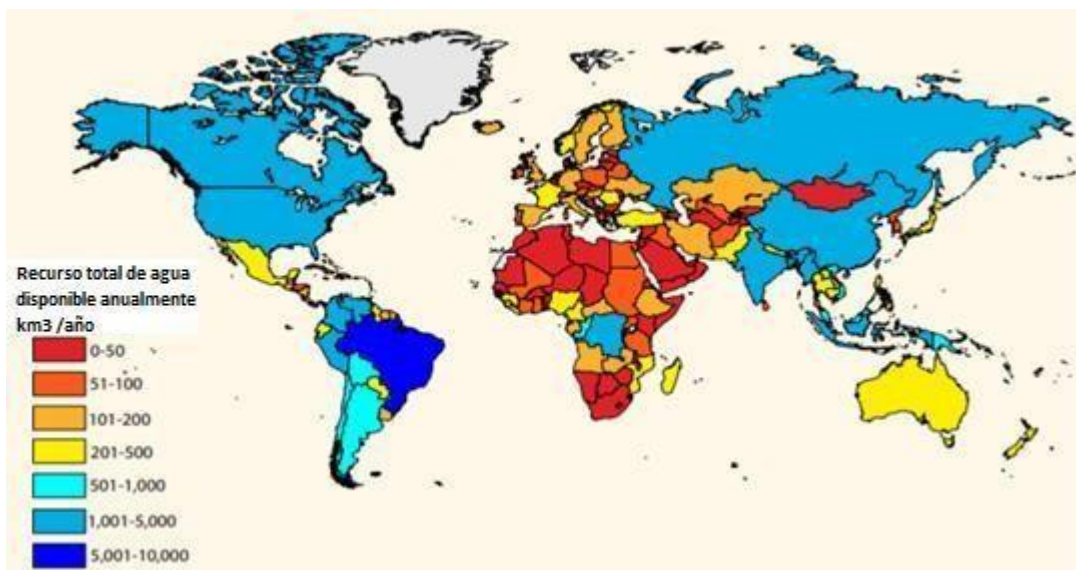
Por otro lado, la escasez de agua es una problemática en aumento como consecuencia del crecimiento exponencial de la población, la urbanización y la demanda de agua requerida a nivel industrial y doméstico. Dicha alarma se ve reflejada en casi 2 millones de muertes infantiles al año por el consumo de este recurso contaminado [3]. Sin embargo la disponibilidad de este recurso es posible si los gobiernos locales toman medidas de control que busquen concientizar a la población para la protección este recurso, además de la implementación de sistemas de tratamiento de agua que garanticen el manejo de los altos niveles de aguas residuales producidas en zonas urbanas.

En la siguiente figura.1 .se considera el agua total disponible por persona en todo el mundo, lo cual permite tener una visión general de la situación sanitaria que viven muchos países, influenciado

por factores sociales, económicos y climáticos como se especificó anteriormente. Se evidencian casos más críticos en casi todo el continente africano y en el sur de América donde la disponibilidad de agua es muy baja.

Figura 1.

Recurso de agua total disponible (1985-2010)



Nota. Representa el recurso total de agua disponible por país anualmente, siendo rojo los puntos más críticos y azul los países con mayor disponibilidad. Tomado de: WWAP (World Water Assessment Programme), "The United Nations World Water Development Report 4: Managing Water Under Uncertainty and Risk". UNESCO, Paris, Rep no 4, 2012. [En línea]. Disponible: <https://n9.cl/lbh71>

1.1.1. Aguas superficiales

Son aguas que circulan sobre la superficie del suelo y se produce por la escorrentía generada por las precipitaciones o por afloramiento de aguas subterráneas. Esta se presenta en forma correntosa, es el caso de los ríos, arroyos, lagos y embalses [4].

1.1.2. Aguas subterráneas

Supone la mayor reserva de agua potable de las regiones que habitan los seres humanos, se puede encontrar en la superficie como son los manantiales, o extraída en Pozos profundos. Actualmente

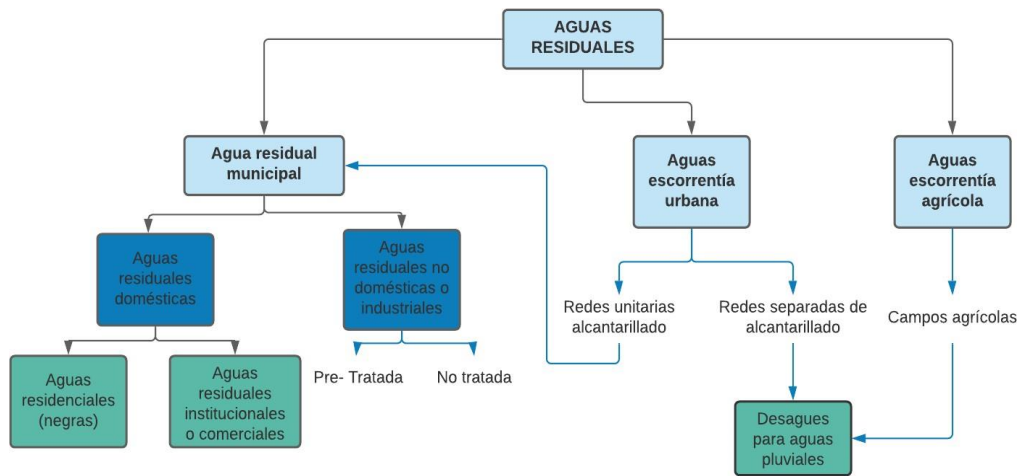
se ha convertido en preocupación ya que es una reserva y recurso de agua y se ha evidenciado niveles de contaminación [4].

1.1.3. Aguas residuales

Las aguas residuales son aguas de composición variable provenientes de las cargas de uso público urbano, domestico, industrial, comercial de servicio, agrícola, entre otras. Según un reporte realizado por la ONU en 2015, las aguas residuales están compuestas aproximadamente en un 99% de agua y 1 % de sólidos en suspensión, coloides y disueltos [5].

Figura 2.

Clasificación y flujos de las aguas residuales.



Nota. Representa un mapa conceptual de la clasificación general de las aguas residuales. Adaptado de: N, Cruz González. Estudio De La Eliminación De Contaminantes Emergentes En Aguas Mediante Procesos De Oxidación Avanzados, tesis doctoral, Facultad de Ingeniería química, Universitat de Barcelona, Barcelona, España. 2013.

“La producción de aguas residuales se expresa en términos de litros por persona y día. Dicha cantidad depende del nivel de servicios de abastecimiento, el clima y la disponibilidad de agua que haya en cada región” [6].

Se clasifican según el origen, en aguas residuales domésticas (ARD) o en aguas residuales no domésticas (ARnD), los dos tipos de aguas residuales presentan carga contaminante, la diferencia entre estas es que varían en su composición [7]. Así mismo dentro de la clasificación se encuentran las aguas de escorrentía urbana y agrícola que se dirigen a los desagües para aguas pluviales (agua lluvia).

1. 1. 3.a. Aguas residuales domésticas (ARD). Las aguas residuales domésticas según la resolución 0631/2015 proceden de los hogares y de las instalaciones en las cuales se llevan a cabo actividades industriales comerciales o de servicios [8]. Las aguas de desecho generadas son de dos tipos: Aguas “negras” que proceden de inodoros de descarga y/o equipos sanitarios (excrementos humanos) y las “grises” corresponden a las áreas de cocina, lavado de paredes, pisos, ropa y baños (duchas y lavamanos). Estas pueden ser canalizadas por separado o de forma combinada, dependiendo de los ingresos de cada comunidad [6].

1.1.3.b. Aguas residuales no domésticas o industriales (ARnD). “Este tipo de aguas residuales son las procedentes de las actividades industriales, comerciales o de servicios, distintas a las que constituyen las ARD”[8], generan alta carga contaminante perjudicial para las personas y el medio ambiente, ya que los contaminantes procedentes de esta fuente incluyen asbesto, plomo, azufre, aceites, nitratos, fosfatos, petroquímicos, plaguicidas, colorantes, herbicidas entre otros. El sector industrial requiere grandes volúmenes de agua, ocupando el primer lugar, debido a todo el procesamiento de operaciones que deben de hacer. Dichos efluentes generados al final de estos procesos, en los que el agua es mezclada con diversos químicos, contienen altas cantidades de sales, metales, álcalis, ácidos, detergentes, colorantes, productos de cuidado personal, entre otros [9].

1.1.3.c. Aguas escorrentía urbana. Es la escorrentía superficial causada por las lluvias en zonas urbanas, siendo una de las principales fuentes de contaminación (arrastre de residuos) y de la generación de inundaciones. Lo anterior se debe a que en las calles los materiales buscan la menor infiltración del agua en el suelo por lo que se le debe disponer de sistemas de drenaje [10]. Se encuentran contaminantes tales como productos de combustión incompleta (hidrocarburos aromáticos policíclicos y carbón negro/hollín), caucho, aceite de motor, metales pesados, basura no degradable/orgánica y contaminantes emergentes como pesticidas.

1.13.d. Aguas escurrentía agrícola. El agua que proviene de campos agrícolas y también es agua lluvia con carga contaminante de la erosión del suelo, alimentación de animales, labranza, desechos de origen animal, entre otros [11].

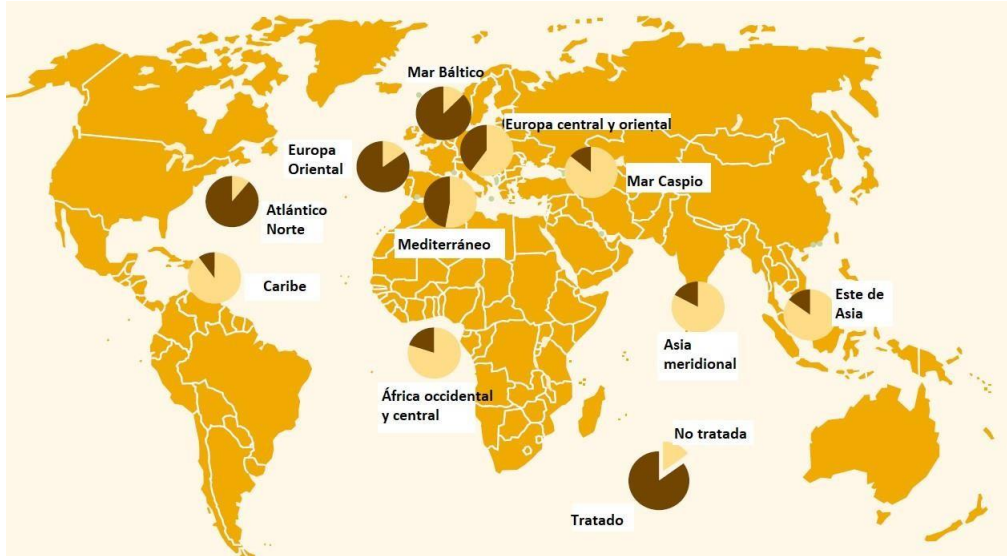
1.13.e. Aguas residuales hospitalarias. “Aguas residuales de los hospitales contienen una variedad de sustancias tóxicas o persistentes, como productos farmacéuticos, radionúclidos, disolventes y desinfectantes para uso médico en una amplia gama de concentraciones debido a laboratorio y actividades de investigación o excreción de medicamentos”[12]. En la siguiente tabla, se evidencia los componentes típicos de las diferentes fuentes de aguas residuales.

La descarga de aguas residuales sin tratar afecta a unos 245000 km² de los ecosistemas marinos, teniendo impacto de manera consecuente en la pesca, en la subsistencia de las especies y en la cadena alimenticia [1].

Se conoce que los países desarrollados tienen mayor capacidad económica para el tratamiento de las aguas residuales. Lo anterior se evidencia en la Figura.3, un comportamiento de diferentes zonas a nivel mundial que relaciona las aguas residuales que son tratadas con las que no lo son y son vertidas a cuerpos de agua, evidenciando que las regiones subdesarrolladas son las que menos tratamiento de aguas realizan.

Figura 3.

Proporción de aguas residuales tratadas y no tratadas que son vertidas en fuentes hídricas.



Nota. Diagrama de tortas de la cantidad de agua tratada y no tratada de las diferentes regiones del mundo. Tomado de: WWAP (World Water Assessment Programme), "The United Nations World Water Development Report 4: Managing Water Under Uncertainty and Risk". UNESCO, Paris, Rep no 4, 2012. [En línea]. Disponible: <https://n9.cl/lbh71>

Uno de los factores relevantes en el tratamiento de aguas residuales es la infraestructura, que para ciudades con poblaciones pequeñas con menos de 500.000 personas es ineficiente o inexistente. No obstante, también se pueden encontrar otras poblaciones más grandes como es el caso de Yakarta, Indonesia que cuenta con 9 millones de habitantes y genera 1,3 millones de m³ al día de aguas residuales y trata menos del 3 % de estas. En contraste hay países modelo como Chile que para 1989 trataba solo el 8% de sus residuos y para 2010 alcanzó el 87% de estos[1]; Países como Argentina y Colombia hacen tratamiento a menos del 20 % de sus aguas residuales previo a la descarga [13].

1.2. Contaminantes emergentes

Los contaminantes emergentes (CEs) son productos químicos sintéticos o de origen natural que no se controlan comúnmente en el medio ambiente, pero tienen el potencial de ingresar al medio ambiente causando efectos negativos, así como efectos a la salud humana [14]. Se destacan por su diversidad y composición química compleja, siendo en su mayoría orgánicos, aunque también se han incluido nanopartículas de tipo inorgánico [2].

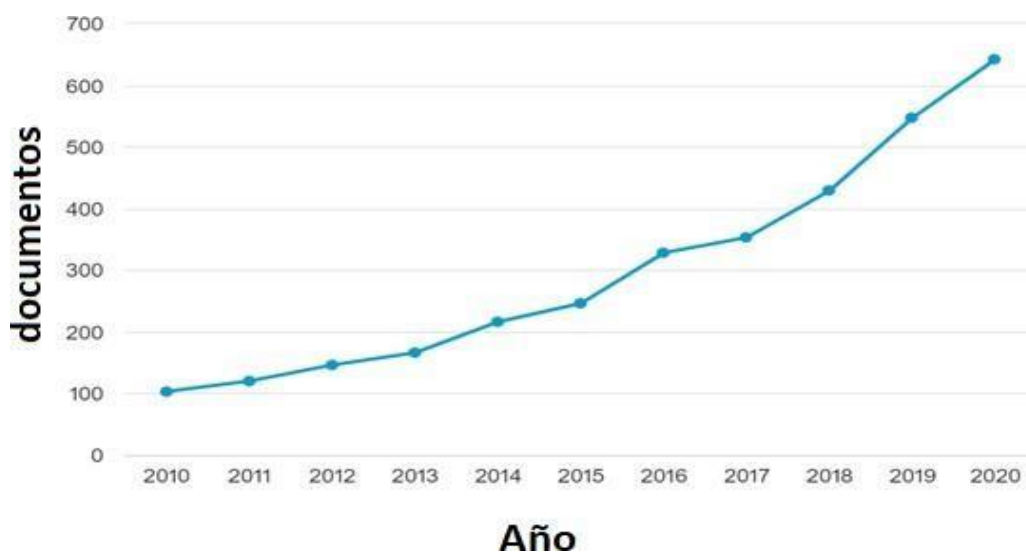
Actualmente los efectos eco-toxicológicos de los emergentes y su destino no son bien comprendidos y evidentes, ya que no son incluidos en los programas de monitoreo internacionales. En “Norman” una plataforma virtual, con la participación de más de 20 países, se ha facilitado el intercambio de información más rápido sobre el seguimiento de las sustancias emergentes. Están categorizadas en más de 20 clases con relación a su origen, estando incluidas 3425 sustancias con un 96,07 % con presencia en el agua. [15]

Varias organizaciones de gran relevancia han tomado consciencia de esta problemática en los últimos años, entre los que se encuentra la Organización Mundial de la Salud (OMS), La Unión Europea (UE), el Programa de Naciones Unidas para el Medio Ambiente (OMS, PNUMA), la Agencia de Protección medioambiental de Estados Unidos (EPA) y la producción científica como se muestra a continuación (Figura 4) [6].

De hecho, la comisión Europa trabaja en la lista de contaminantes prioritarios para que entren a ser regidos por la regulación en el límite de uso y concentración, es el caso del bisfenol A utilizado para plásticos y resinas epoxi, el esteroide 17 alfa- etinilestradiol y otros nuevos plaguicidas y productos químicos. Adicionalmente la EPA cuenta con una lista de compuestos candidatos a regulación “Contaminant Candidate List (CCL) que mantienen monitoreados con el fin de revisar su impacto” [3].

Figura 4.

Producción académica sobre contaminantes emergentes en aguas residuales en el periodo de 2010-2020.



Nota. Esta gráfica indica el número de publicaciones con respecto a cada año (2010-2020) que se ha llevado a cabo a nivel académico sobre la presencia de CEs en aguas residuales. Hay un total de 3296 publicaciones durante los 10 años. Tomado de: Scopus; palabras clave: "emerging contaminants" OR "emerging pollutants" OR "emergent contaminants" OR "emergent pollutants" OR "micropollutants" AND "wastewater". Fecha: 14.12.2020)

1.2.1. Clasificación de los contaminantes emergentes

Los contaminantes emergentes se pueden clasificar en cuatro grandes categorías: Productos farmacéuticos que incluye analgésicos, antihipertensivos, antibióticos, drogas ilícitas, etc; Productos para el cuidado personal tales como cosméticos, hormonas modificadas, perfumes, champús, filtros UV, etc; Disruptores endocrinos que se subdividen en tres clases (estrogénicos, androgénicos y tiroidea) [17] y productos para tratamiento de aguas. Cabe resaltar que en los últimos años se han venido conociendo nuevos contaminantes emergentes que estarían catalogados en nuevas categorías.

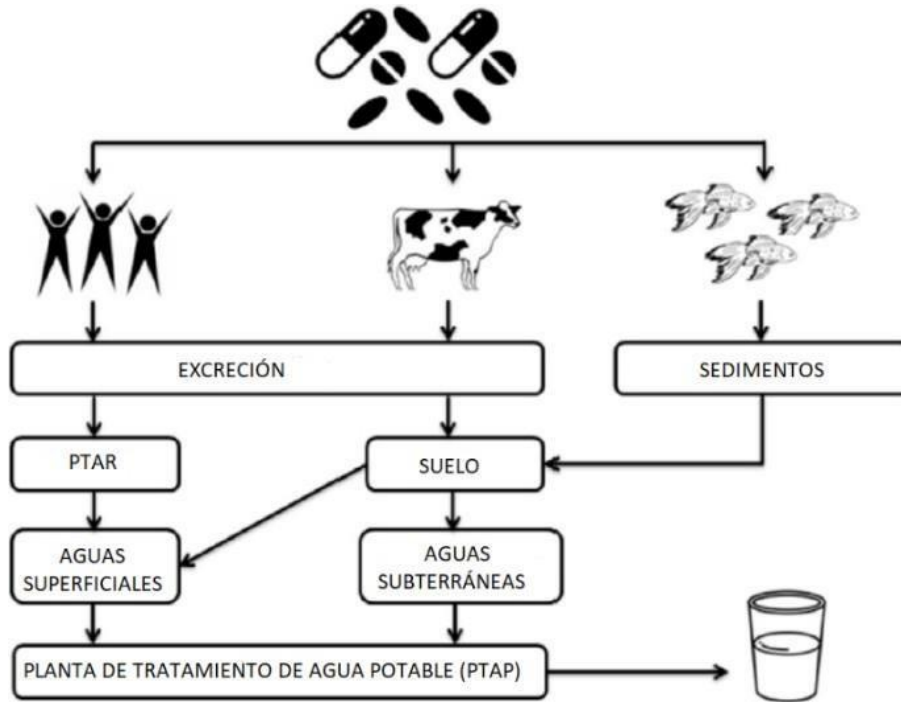
1.2. 1.a. Productos farmacéuticos. Este tipo se refiere a los productos utilizados para garantizar principalmente la salud humana, incluyendo medicamentos con y sin prescripción, suplementos nutricionales y agentes de diagnóstico. A su vez comprenden diversos productos químicos utilizados en medicina veterinaria y prácticas agrícolas [3].

Por medio de los sistemas acuáticos, específicamente a través de las aguas residuales ingresan los productos farmacéuticos luego de ser ingeridos por humanos y/o animales y excretados en forma de metabolitos no metabolizados. Además, existe el riesgo de que muchos de estos compuestos puedan persistir en el ambiente durante uno o más años, como el caso de la carbamazepina que dura varios años y al acumularse puede convertirse en un peligro biológico [18].

A pesar de que la mayoría de estos compuestos son polares con una vida media a corta en el agua y se encuentran en concentraciones bajas en el medio, son considerados contaminantes pseudopersistentes por su alto uso a nivel mundial[3]. De hecho desde 1981, la tendencia de la producción farmacéutica ha aumentado abruptamente en países industrializados como EE.UU, Japón, Alemania, Francia y Reino unido, ya que son países con mayores recursos y posibilidad de acceso al sistema de salud. Para el 2004, la organización mundial de la salud informó ventas mundiales de medicamentos de USD \$316 mil millones, estimando un aumento en el consumo de 100.000 toneladas por año [19]. En la figura 5. se muestra la ruta y destino.

Figura 5.

Rutas y destino de los productos farmacéuticos en el agua.



Nota. La figura busca dar a entender el origen de los productos farmacéuticos en los cuerpos de agua. Adaptado de: B. Heloise. “Surface water pollution by pharmaceuticals and an alternative of removal by low-cost adsorbents: A review.”, disponible: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.02.009>.

El aumento de la demanda de fármacos y su uso incorrecto se ha convertido en un problema de salubridad para la sociedad porque pone en peligro la capacidad de controlar las infecciones con gran potencial de mortalidad. Ante esto, la Asamblea mundial de la salud en 2015 implemento el *plan de acción mundial sobre la resistencia a los antimicrobianos*, que ciertamente ha sido más efectivo para la concientización de países desarrollados donde hay reportes bien documentados de las cifras de consumo, ya que en el caso de países de medios y bajos ingresos la vigilancia sobre prescripción inadecuada y automedicación es muy poco eficiente y controlada [20].

La estructura molecular de los productos farmacéuticos se caracteriza por ser grandes y complejas, ya que contienen grupos funcionales como hidroxilo, carboxilo, cetona y amina;

A continuación, se encuentran algunos de los principales tipos de productos farmacéuticos.

Tabla 1.

Clasificación de los productos farmacéuticos.

| Productos farmacéuticos | |
|--------------------------------|--|
| Analgésicos | Son considerados los fármacos de mayor automedicación y de los de mayor consumo en el mundo, siendo reportado en aguas residuales el diclofenaco, naproxeno, ibuprofeno y acetaminofén [16]. |
| Antihipertensivos | Son medicamentos utilizados para disminuir el riesgo cardiovascular en pacientes que padecen hipertensión arterial y al ser la enfermedad más común del mundo, su consumo es considerado elevado. Constituyen el calcio-antagonista, inhibidores de la enzima convertidora de angiotensina y los betabloqueantes (atenolol, metopropol y propranolol)[16] |
| Benzodiacepinas | “Los benzodiacepinas (BZD) son fármacos que se utilizan fundamentalmente para el tratamiento de los trastornos de ansiedad e insomnio (como agentes ansiolíticos e hipnóticos), aunque también tienen otras indicaciones de uso: anticonvulsivos, relajantes musculares, en la premedicación anestésica y en la desintoxicación alcohólica” [21]. |
| Anestésicos | “Son fármacos capaces de bloquear de manera reversible la conducción del impulso nervioso en cualquier parte del sistema, lo que da lugar a una pérdida de sensibilidad, aunque la función nerviosa se recupera completamente una vez finalizado su efecto.” [22]. |
| Antibióticos | Los antibióticos tienen una acción selectiva a las bacterias, entre ellas patógenas, sin afectar células y tejidos humanos. Son clasificados en base a su estructura química o mecanismo de acción, estando registrados más de 250 tipos de antibióticos para uso humano y veterinario[18]. |
| Drogas ilícitas | La anfetamina, cocaína y heroína son liberadas al medio a través de las diferentes vías de excreción del cuerpo humano (Sudor, orina y/o heces, saliva). La característica de este tipo de sustancias es que tanto los productos como los productos de degradación son altamente recalcitrantes, lo que ha generado que se encuentren concentraciones de estos en agua potable [23]. |

Nota. Definición de los principales tipos de productos farmacéuticos.

121b Productos de cuidado personal. Los productos de cuidado personal son usados como ingredientes activos o preservativos en cosméticos, productos de baño o perfumes. Los productos que hacen partes de los contaminantes emergentes son: perfumes, fragancias, policíclicos y macrocíclicos, Benzofenona, metilbenzilidenecambor, repelentes, N,N-dietiltoluamida [16]. Son de uso directo sobre el cuerpo humano y ha causado preocupación por su uso indiscriminado y poca conciencia de sus efectos, por lo tanto entran al ambiente en concentraciones elevadas [23].

121c Disruptores endocrinos. Son productos químicos que al ingerirse puede obstruir hormonas y afectar el funcionamiento del cuerpo ya que interfieren con la formación, liberación, transporte y actividad de las hormonas naturales [17]. Dentro de estos, se encuentra los pesticidas, sustancias o mezcla de sustancias que buscan prevenir, destruir, repeler o controlar una plaga [24]. En la última década, la mayor preocupación de este tipo de sustancias es ocasionada por los productos de degradación (metabolitos) que pueden llegar a ser mucho más tóxicos, concentrados y recalcitrantes en el ambiente[23]. Por su composición química se clasifican en organoclorados, organofosforados, carbamatos, piretroides, glifosato, neonicotinoides [25].

121d Productos para el tratamiento de aguas. Los tratamientos de desinfección generan la formación de subproductos indeseables y que representan un riesgo de toxicidad crónica de tipo cancerígeno. Estos compuestos son generados por la reacción de los elementos halógeno (Cl, F, Br, I) de los desinfectantes y materia orgánica, formando los trihalometanos, siendo el caso del cloro que puede generar cloroformo, bromodiclorometano, clorodibromometano, bromoformo, entre otros [23].

1.2.2. Fuente y destino de los contaminantes emergentes

Los contaminantes emergentes al ser un amplio grupo de compuestos se pueden originar a partir de diferentes sectores o tipos de fuentes. Dentro de estos se encuentran hospitales, industrias farmacéuticas, la ganadería y agricultura, los hogares (sector residencial), las industrias de plásticos, alimentos, entre otros. Todos estos compuestos ingresan principalmente a las fuentes hídricas a través de las aguas residuales provenientes de cada uno de los sectores. A continuación, se encuentran algunas fuentes potenciales de ingreso de los CEs.

1.2. 2.a. Hospitales. liberación de desechos y fármacos caducados, gran liberación de compuestos farmacéuticos a través de las heces y orina de los pacientes.

1.2.2b. Criaderos de animales. liberación de hormonas y fármacos inyectadas a aves de corral y ganado, además de Microorganismos patógenos, nutrientes de los fertilizantes aplicados a los suelos y pesticidas e insecticidas.

1.2.2c. Acuicultura. liberación de hormonas para peces, antibióticos en alimentos o aguas.

1.2.2d. Hogares (residencial). liberación de fármacos de venta libre o prescritos caducados y excretados, además de la liberación de productos de cuidado personal por su uso indiscriminado.

1.2.2e. Industrias farmacológicas. desechos industriales que contienen fármacos, además del paso de estos fármacos pulverizados en aguas de escorrentía.

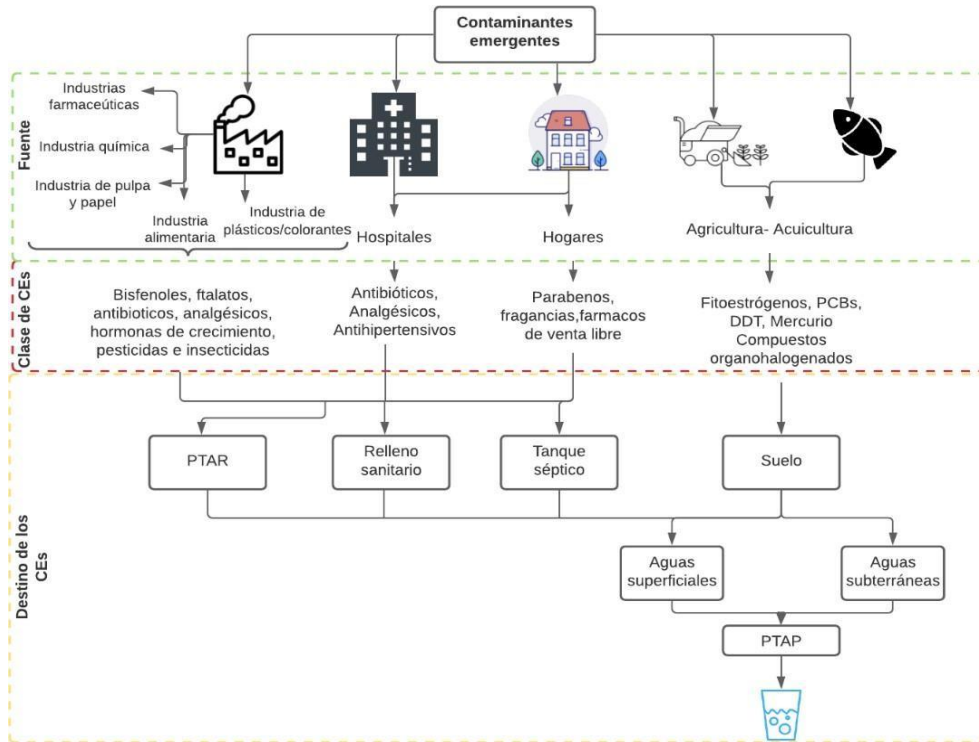
1.2.2f. Industria alimentaria. liberación de orgánicos fuertes, hormonas de crecimiento, pesticidas e insecticidas e incluso material de empaque o microplásticos.

1.2.2g. Industria de pulpa y papel. principalmente liberación de compuestos orgánicos clorados utilizado en el proceso de manufactura.

La problemática se fundamenta en que su eliminación es ineficaz o inexistente cuando llegan a las plantas de tratamiento de agua residual (PTAR), rellenos sanitarios, tanques sépticos o incluso el suelo donde llegan los contaminantes a través de la escorrentía agrícola. Consecuentemente dichos contaminantes emergentes van a resultar presentes en aguas superficiales y aguas subterráneas, afectando al medio ambiente e incluso a la salud humana a través del consumo humano (agua potable). A continuación, se muestra la figura 6. con una relación entre la fuente y destino de estos CEs.

Figura 6.

Representación de las diferentes fuentes de contaminantes emergentes y su destino.



Nota. La imagen representa la fuente, el tipo y el destino de los contaminantes emergentes. Tomado de varias fuentes bibliográficas.

1.2.2. Riesgos eco toxicológicos de los contaminantes emergentes

El impacto que producen los contaminantes emergentes en el medio ambiente depende de varios factores como son: la concentración, la persistencia, el tiempo, la bioacumulación y los mecanismos de transformación, ya que algunas sustancias en el medio ambiente sufren transformaciones y producen metabolitos o subproductos más peligrosos/ tóxicos que los originales [6].

La información cuantitativa sobre el impacto toxicológico es limitada, ya que es una problemática reciente que ha empezado a causar preocupación en el marco global. Los estudios que existen a la fecha se centran en el riesgo al medio ambiente, siendo las hormonas sexuales, los fármacos cardiovasculares, los antibióticos los que han generado mayor preocupación [6]. A continuación,

se resume algunos estudios que dan una idea sobre los rangos de concentración de los CE's para causar toxicidad.

Tabla 2.

Riesgos toxicológicos de algunos emergentes potenciales.

| Clase de contaminante emergente | Compuesto que causa daño | Rango de dosis donde se observa riesgo (µg/L) | Tipo de riesgo |
|--|--|--|---|
| Productos farmacéuticos | Diclofenaco | 0.5-50 µg/L | Afectación a los tejidos de branquias y riñones en peces de agua dulce |
| | Ibuprofeno, Diclofenaco, E2 y EE2 | 0,01 µg/L | Efectos tóxicos crónicos en peces asociados a la inhibición de la regeneración en pólipos y reducción en la reproducción. |
| | Mezcla de atenolol, benzafibrato, carbamazepina, ciclofosfamida, ciprofloxacina, flurosemida, hidroclorotiazida, ibuprofeno, lincomicina, ofloxacina, ranitidina, salbutamol y sulfametoxazol. | 10-1000 ng/L | Inhibición del crecimiento de las células embrionarias humanas de riñón hasta de 30 % de disminución de dichas células. |
| | Diltiazem, acetaminofén | 8,2-271,3 µg/L | Cociente de peligro N1. El diltiazem es letal (8,2 mg/L) para la especie <i>Daphnia magna</i> . |

Tabla 2. *Continuación*

| | | | |
|--------------------------------|---|---------------|--|
| Disruptores endocrinos | Efinilestradiol, zearalenol, Ethiylestradiol, zearalonol, 17 β -estradiol y acetato de melengestrol | <1-68 ng | El pez de agua dulce (Pimephales promelas) ha mostrado alteración sobre los genes hepáticos. |
| | 17 α -etinilestradiol (EE2) | 5-50 ng/L | Efecto sobre los componentes del cerebro y riñones de especies acuáticas. |
| Productos farmacéuticos | Cloramfenicol, florfenicol y tiamfenicol (veterinaria) | 1.3-1,58 mg/L | Inhibe el crecimiento de la <i>Chlorella pyrenoidosa</i> de agua dulce. |

Nota. Rango de concentraciones de algunos CE que han evidenciado riesgo de toxicidad en los seres vivos. Adaptado de: N, Cruz González. Estudio De La Eliminación De Contaminantes Emergentes En Aguas Mediante Procesos De Oxidación Avanzados, tesis doctoral, Facultad de Ingeniería química, Universitat de Barcelona, Barcelona, España. 2013.

En los últimos años se ha entendido con mayor conciencia que la exposición a disruptores endocrinos pueden presentar efectos en el ser humano como: malformaciones en el desarrollo, interferencia con la reproducción, mayor riesgo de cáncer y alteraciones en el correcto funcionamiento del sistema nervioso e inmune [26]. Lo anterior se debe a la alteración de la homeostasis hormonal debida a un bloqueo de la hormona, imposibilitando que esta pueda unirse a su célula receptora[23].

Cada año hay alrededor de 200.000 muertes por envenenamiento con pesticidas organofosforados, estando vinculados a enfermedades como el cáncer, Parkinson, Alzheimer, esclerosis múltiple, diabetes tipo dos, envejecimiento prematuro, enfermedades crónicas cardiovasculares y enfermedades renales [25]. Para el caso del Bisfenol A, utilizado en la fabricación de resinas

epóxicas y plásticos policarbonatos se ha reportado efectos estrogénicos en ratas y riesgo de cáncer de mama en humanos[27]. Adicionalmente se asocian otros efectos nocivos como depresiones fuertes que derivan en suicidios, infertilidad en hombres y mujeres e incidencia de muerte fetal en lugares donde hay una tasa de uso mayor al promedio de plaguicidas [25].

Los antibióticos presentes en agua de consumo pueden inducir a resistencia bacteriana por exposición prolongada e incluso a bajas concentraciones[2].La atrazina causa problemas cardiovasculares y reproductivos por lo que países como Estados Unidos y Canadá tienen su concentración restringida en agua de consumo [2].

Pesticidas como Dicloro-difenil-tricloroetano (DDT) y bifenilos policlorados (PCBs) han causado efectos hormonales en la reproducción y función inmune de las focas, lo que genera una alteración a la fauna; Así mismo se ha generado adelgazamiento en la cascara de huevo de diferentes especies [27].

1.2.3. Riesgos económicos de la presencia de contaminantes emergentes

Cabe resaltar que a nivel económico hay una afectación colateral en la disponibilidad de agua, ya que a partir de esta se asegura la salud y el bienestar humano, la productividad agrícola, la producción industrial, la pesca, la acuicultura y el turismo [5]. Por ende, la limitación de este recurso afecta consecuentemente las actividades económicas, además de generar costos extras para recuperar zonas donde la afectación ha llegado a ser muy alta.

1.3. Tipos de sistemas de tratamiento para contaminantes emergentes

Los métodos para la remoción de los contaminantes emergentes entran dentro de los tratamientos terciarios ya que es el procedimiento más completo para tratar el contenido de las aguas residuales, sin embargo, varias de las siguientes tecnologías no han sido ampliamente adoptadas por ser muy costosas.

1.3.2. Procesos fisicoquímicos

Dentro de los tratamientos fisicoquímicos utilizados se pueden encontrar adsorción, coagulación-floculación, ozonización, cloración, irradiación ultravioleta (UV), nanofiltración, entre otros[27].

1.3.3. Procesos biológicos

Existen procesos biológicos simples, tales como los humedales artificiales, lodos activados o contactores biológicos rotativos (biodiscos), así como biorreactores de membrana, de algas o tratamientos enzimáticos [13].

1.3.4. Tratamientos combinados

Se consideran buena opción para tratamiento de contaminantes emergentes. Aunque su mayor problema es el costo comparado con los procesos biológicos, algunas investigaciones han reportado que la combinación de procesos de oxidación con procesos biológicos tiene gran efectividad en el tratamiento de aguas muy contaminadas o imposibles de remover por métodos tradicionales.

1.3.5. Procesos de oxidación avanzada

Los procesos de oxidación avanzada se caracterizan principalmente por sus altas tasas de degradación, caracterizándose por la formación de radicales hidroxilos (*OH) en altas concentraciones, que tienen alto potencial de oxidación y se utilizan para romper enlaces de moléculas orgánicas [29]. Dentro de ellos se encuentran la fotocatalisis heterogénea y homogénea basada en radiación ultravioleta (UV) o luz solar visible, electrólisis, ozonización, reactivo Fenton, ultrasonido y oxidación por aire húmedo, esta última menos convencional [30]

1.4. Adsorción

Es un fenómeno de superficie ya que se produce por fuerzas físicas, pero, a veces, los enlaces químicos débiles también tienen participación en dicho proceso. Una molécula (tipo de contaminante) es adherida a la superficie sólida, es lo que se llamaría el *adsorbato* y la superficie sólida es el *adsorbente* [31].

La adsorción se puede catalogar entre física y química, la primera de ellas se realiza principalmente por polaridad, interacción estérica, interacción $\pi - \pi$, fuerzas de Van der Waals, enlaces de hidrogeno e interacciones dipolo inducidas por dipolo. En cambio, la quimisorción implica el intercambio de electrones entre adsorbente y contaminante, este es más común que ocurra entre

iones metálicos y adsorbentes con varios grupos funcionales. Para los contaminantes orgánicos el principal mecanismo utilizado es el físico [14].

1.4.2. Sólidos adsorbentes

Los adsorbente deben tener una buena capacidad de adsorción, alta resistencia a la abrasión, alta resistencia térmica y diámetros de poro pequeños. Se pueden clasificar en:

1.4.2.a. Materiales adsorbentes inorgánicos. Son típicamente hidrófilos y polares, se encuentran materiales arcillosos tales como las zeolitas (aluminosilicatos hidratados), esmectitas, caolín, hidrotalcitas y micas, se consideran excelentes adsorbentes debido a sus propiedades fisicoquímicas [32]. También se puede encontrar el gel de sílice de estructura amorfa con estructura principalmente de grupos SiOH, Si-O-Si. Así mismo la alúmina activada es un adsorbente poroso inorgánico.

1.4.2.b. Materiales adsorbentes carbonosos: Son materiales de base de carbono que suelen ser hidrófobos y no polares. Dentro de los que se encuentran: carbón activado, grafito (óxido de grafeno), nanotubos de carbono.

1.4.2.c. Materiales adsorbentes naturales: materiales lignocelulósicos en los que la pared celular presenta principalmente celulosa, hemicelulosa y lignina, presentando hidrofobicidad y oleofilia que lo hace ideal para la adsorción de productos oleosos.

1.5. Encapsulación

La encapsulación es un proceso que busca atrapar una sustancia en el interior de otra que constituye el recubrimiento [33]. Se componen de dos fases, una continua que es considerada “la matriz” y la otra discontinua que es la “fase dispersa” siendo fabricados mediante injertos, funcionalización y reticulación con el fin de garantizar mejores propiedades de estos [34]. Hay que tener en cuenta que existe diferentes tipos de encapsulados en base al tamaño ya sea encapsulación (>1000 μm), microencapsulación (1-1000 μm) y nano encapsulación (<1 μm).

1.5.2. Agentes encapsulantes

A continuación, se evidencian varios agentes encapsulantes reportados por la literatura que se han utilizado para la encapsulación de sólidos, específicamente sesgado a tratamiento de aguas.

Tabla 3.

Principales agentes para encapsular.

| Tipo de material | Agente | Descripción |
|------------------|------------------------------|---|
| Biopolímeros | Chitosan /Quitosano | Es un derivado de la quitina, un biopolímero muy abundante en la naturaleza que se deriva principalmente de exoesqueletos de artrópodos y paredes celulares de hongos. Se compone de 2-acetamido-2-desoxi- β -D-glucopiranososa unida a β - (1,4) y 2-amino-2-desoxi- β -D-glucopiranososa. Puede producirse por desacetilación (condiciones alcalinas) o hidrólisis enzimática y despolimerización [35]. |
| | Alginato de sodio | El alginato proviene de la pared celular de algas pardas (feofíceas). La formación de geles de alginato se refiere a un proceso de entrecruzamiento donde se da la unión química de dos o más moléculas, generalmente polímeros, por enlaces iónicos o covalentes. Por la estructura del ácido algínico se forman sitios de coordinación en forma de bucles que se acomodan junto con un catión de calcio[36]. |
| | Carragenina | Una mezcla de varios polisacáridos formados por derivados de la galactosa de las paredes celulares de algunas algas de varias familias de Rhodophyceae (algas rojas). |
| Celulosas | Carboximetil-celulosa | Compuesto orgánico, integrado por grupos carboximetil, enlazados a algunos grupos hidroxilos, que están presente en polímeros de la glucopiranososa. |

Nota. La tabla pretende contextualizar sobre cuáles son los agentes encapsulantes y de que se componen.

1.6. Isotermas de adsorción

Para evaluar el comportamiento en un sistema de adsorción, los datos experimentales se ajustan a través de modelos de isotermas y estos determinan mucho mejor el fenómeno de adsorción.

1.6.2. Isoterma de Langmuir

Langmuir es un modelo teórico que asume la adsorción sobre una superficie homogénea (monocapa) con un número finito de sitios activos, con interacción mínima entre las moléculas, donde todos los sitios activos tienen la misma probabilidad de ser asociado a una adsorción localizada [37]. Se expresa así:

Ecuación 1.

Isoterma de Langmuir.

$$q = \frac{q_{\max} K_L C}{1 + K_L C}$$

Donde el parámetro q_{\max} (mg/g) es una constante que denota la capacidad máxima de adsorción, en tanto que la constante K_L (L/mg) define la afinidad del adsorbato por el adsorbente[37].

Adicionalmente Langmuir mide a partir de una constante adimensional un parámetro de equilibrio (RL), que dependiendo de su valor se puede encontrar cuatro tipos de isotermas como se muestra a continuación (Tabla 4.).

Tabla 4.

Isotermas de Langmuir- RL

| Tipo de isoterma | RL |
|------------------------------------|------------|
| Desfavorable (difícil de producir) | >1 / <1 |
| Lineal | =1 |
| Favorable (buena reacción) | 0 < RL < 1 |
| Irreversible | =0 |

Nota. La tabla indica el rango (0-1) de la constante de equilibrio (RL) para un proceso de adsorción. Tomado de: Y, Hu. et al."Removal of Ciprofloxacin with Aluminum-Pillared Kaolin Sodium Alginate Beads (CA-Al-KABs): Kinetics, Isotherms, and BBD Model." Water (Basel). vol. 12, mar,2020. DOI: 10.3390/w12030905.

1.6.3. Isoterma de Freundlich

“Es una ecuación que no asume homogeneidad en la energía de los sitios en la superficie y no tiene límite en la carga máxima de adsorción”, por ende, evidencia una distribución exponencial de centros activos.

Ecuación 2.

Isoterma de Freundlich.

$$q_e = K_F C_e^{1/n}$$

Los parámetros K_F (mg /g (mg/L)^{-1/n}) y n caracterizan la capacidad y la intensidad de adsorción, respectivamente; hipotéticamente K_F alcanza el valor de q_e cuando la C_e se aproxima a la unidad y así puede ser considerado como un indicador de la intensidad de adsorción [38].

1.7. Modelos cinéticos de adsorción

La cinética describe la velocidad de adsorción del adsorbato en el adsorbente y determina el tiempo en que se alcanza el equilibrio. Los modelos de pseudo primer orden y pseudo segundo orden se utilizan ampliamente en investigaciones.

1.7.2. Modelo Pseudo primer orden

El modelo cinético de pseudo primer orden ha sido ampliamente utilizado para predecir la cinética de adsorción. El modelo dado por Langergren es definido como:

Ecuación 3.

Modelo diferencial de pseudo primer orden.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$$

Donde k_1 es la constante cinética de adsorción de primer orden y q_e es la carga de contaminante en el equilibrio, donde este parámetro debe ser establecido previamente antes de determinar el ajuste del modelo.

1.7.3. Modelo Pseudo segundo orden

“Supone que el adsorbato se adsorbe en dos sitios activos de la biomasa. De hecho, muchas más investigaciones han reportado un mejor ajuste de los datos experimentales obtenidos asociados a este modelo, con coeficientes de correlación superiores a los de los otros modelos ensayados”[38].

La ecuación de velocidad de la cinética de adsorción se expresa así:

Ecuación 4.

Modelo diferencia de pseudo segundo orden.

$$\frac{dq_t}{dt} = \frac{k_2(q_e - q_t)^2}{1 + k_2(q_e - q_t)}$$

Donde k_2 es la constante cinética de Pseudo segundo orden (g/mmol.min).

1.7.4. Modelo de transferencia de masa: Difusión intrapartícula.

El modelo cinético de difusión intrapartícula diseñado por Weber y Morris (1963) es, como su nombre indica, un modelo cinético basado en la difusión del adsorbato hasta penetrar en el adsorbente.

“Se pueden considerar dos regiones, la primera región lineal es atribuida a la difusión en la superficie o seno del fluido y la segunda región lineal a la difusión en la intrapartícula, la divergencia en el valor de pendiente de 0,5 indica la presencia del proceso de difusión en la intrapartícula como uno de los pasos limitantes de la velocidad”[38]. No obstante, la velocidad se ve influenciada por más procesos que pueden estar operando simultáneamente.

2. PRESENCIA DE LOS CONTAMINANTES EMERGENTES EN AGUAS

En el siguiente capítulo se busca reconocer de manera detallada la presencia de los diferentes contaminantes emergentes en aguas con influencia antropogénica (Aguas residuales) y otras fuentes hídricas que se ven implícitamente afectadas y contaminadas. El objetivo es dar una mirada a nivel global, por continentes y localmente en Colombia por medio de revisiones académicas de tipo informativo y/o crítico y artículos de investigación tomando como base de datos de búsqueda a *ScienceDirect*, *Scopus* y *Knovel*. Este tipo de documentos ofrecen mayor recopilación de investigaciones para conocer cuáles son los contaminantes que más se reportan y hacia que tipo de agua se evidencia mayor presencia de los CEs.

Así mismo este capítulo toma únicamente documentos publicados entre 2010-2021, con el fin de mostrar la tendencia de la última década en la producción científica con relación a los contaminantes emergentes en aguas.

2.2. Contaminantes emergentes a nivel mundial

De la base de datos Scopus fue posible sintetizar información, al emplear palabras (all fields) : "emerging contaminants" OR "emerging pollutants" OR "emergent contaminants" AND "global" AND "occurrence" AND "water", donde se encontraron 7063 documentos de los cuales muchos no están completamente asociados a la búsqueda esperada, por lo tanto con el filtro (Title, abstract, key Word) se limitó la búsqueda a 54 documentos de los cuales el 98,14 % son publicaciones desde el año 2010 hasta el 2021, con el mayor número de publicaciones en el 2020. Con lo anterior, se tomaron en cuenta revisiones (critica e informativa) del 2018 y 2020 de las revistas: *Water Research* [39] y *Trends in Analytical Chemistry* [40], análisis bibliométrico de 2020 en la revista: *Emerging contaminants* [41] y un artículo de investigación publicado en 2016 por la revista: *Environmental Toxicology and Chemistry* [42] por ser documentos actuales y con buen contenido que recopila bastante información a nivel general de las diferentes zonas del mundo con relación a la presencia de los CEs en aguas.

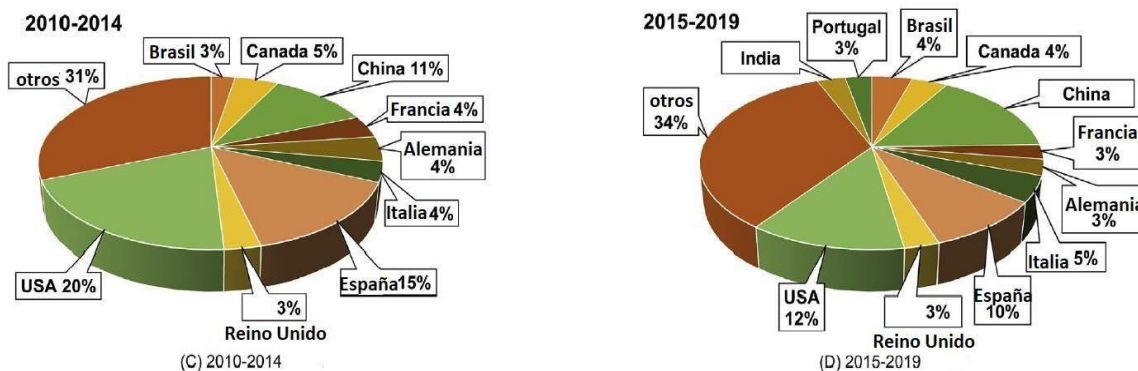
Los autores H. Ramírez-Malule, D. H. Quiñones-Murillo y D. Manotas-Duque realizaron un análisis bibliométrico de 4647 documentos a nivel global de los contaminantes emergentes, evidenciando que en el 2010 aumentó el número de países que comenzaron a publicar trabajos con

relación a este tema, tales como Brasil, India y Portugal. De hecho, en esta última década se han unido a la investigación países alrededor de todo el mundo, con una participación de los países asiáticos en un 15 %, América del norte un 20 %, Europa un 40%, América del Sur y Central 6%, África en un 2 % y Australia 2% [41].

En la figura 8. se evidencia que EE. UU, China y España representan los valores más grandes en el mapa, figurado en un mayor número de publicaciones científicas y de investigación colaborativa con otros países. Otros países que no son enunciados, pero con publicaciones actualmente son los países de Latinoamérica (Brasil, Argentina, Colombia, Chile) y de Asia (Irán, Turquía, Israel y Arabia Saudita) [41].

Figura 7.

Países líderes en publicaciones de artículos científicos en Scopus relacionados con CE.



Nota. Representa gráficos de tortas con la distribución de publicaciones científicas y colaborativa por años. Tomado de: H, D, Ramírez-Malule, H, Quiñones-Murillo y D. Manotas-Duque."Emerging contaminants as global environmental hazards. A bibliometric analysis." Emerging Contaminants. vol.3, pp.179-193, 2020, DOI: 10.1016/j.emcon.2020.05.001.

2.2.2. Aguas residuales

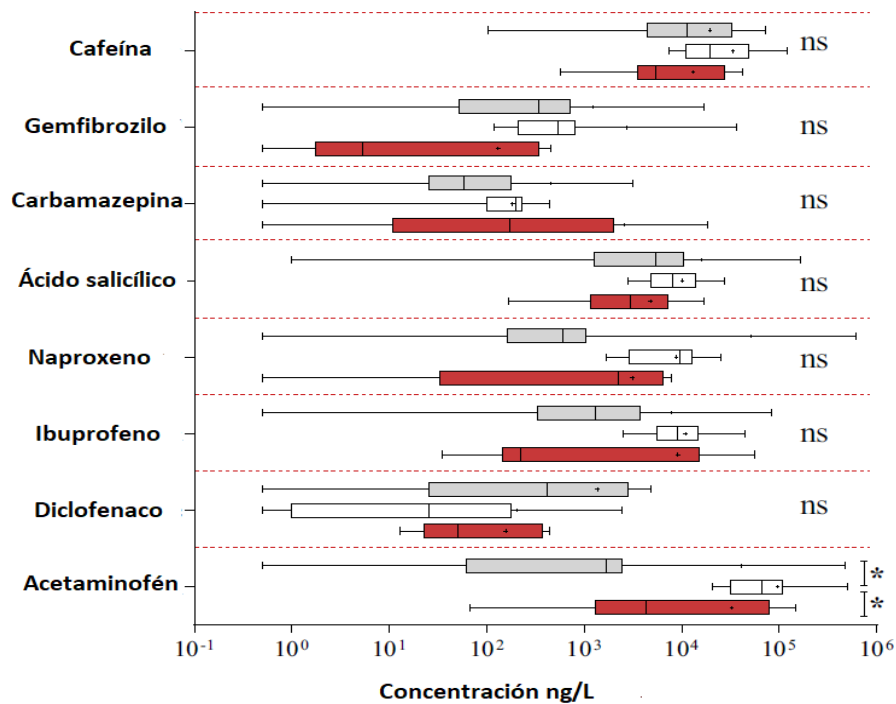
Los autores N. H. Tran, M. Reinhard y K. Y. Gin en una investigación publicada el 2018, evalúan la presencia de 21 tipos de antibióticos en las plantas de tratamiento de agua residual de diferentes regiones del mundo, tomaron muestras de afluentes y efluentes, que variaron significativamente desde debajo del límite de cuantificación del método a unas pocas decenas de microgramos por

litro, que varía dependiendo el compuesto, tipo de muestra de agua residual, lugar y fecha del muestreo. Las sulfonamidas, fluoroquinolonas, macrólidos y trimetoprim se detectaron con mayor frecuencia tanto en el afluente como efluente en todo el mundo [39].

El aporte científico determina que no hay diferencia estadísticamente significativa en las concentraciones de los afluentes de las PTAR entre las regiones geográficas estudiadas (Asia, Europa y Norteamérica) para la mayoría de los antibióticos estudiados (21) con la excepción de la ciprofloxacina que se encuentra en concentraciones significativamente más altas en los afluentes de las PTAR en Norteamérica que en los de Europa [39].

Figura 8.

Concentraciones de diversos CEs en Asia, Europa y Norteamérica.



Nota. Representan la variación en la concentración de unos CEs de los afluentes de las PTAR de diferentes regiones geográficas. Tomado de: N. H. Tran, M. Reinhard y K. Y. Gin, "Occurrence and fate of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plants from different geographical regions-a review." *Water Research (Oxford)*. vol. 133. pp. 182-207. Abril, 2018. DOI: 10.1016/j.watres.2017.12.029.

Según los datos de monitoreo a nivel mundial, expresado en la Figura 8. donde el color rojo (Asia), gris (Europa) y blanco (Norteamérica), el acetaminofén, ibuprofeno, cafeína y naproxeno son los más abundantes en los afluentes, lo cual puede estar fuertemente influenciado por los patrones de consumo ya que son de venta libre. Contrario a esto los AINE que son recetados (diclofenaco, ketoprofeno) son menos utilizados y se encuentran en menor concentración [39]. La figura aclara que (*) significa una diferencia significativa entre las concentraciones reportadas y (ns) indica que no hay diferencia estadísticamente significativa entre ellas.

2.2.3. Aguas residuales hospitalarias

Estudios han reportado que la contribución de los hospitales en la entrada de fármacos al medio es de un tercio sobre el total y su concentración es mucho mayor, concluyendo que las contribuciones de los hospitales a las PTAR son del 38 % en comparación con el 62 % de las aguas residuales de otro origen [40].

2.2.4. Agua potable

El mayor número de detecciones provienen de Europa Occidental, siendo España y Alemania los países donde se han detectado más de 30 productos farmacéuticos diferentes, sin embargo, hay países como Canadá, China, Francia, Suecia y Estados Unidos que también han encontrado un rango de 11 a 30 sustancias farmacéuticas en el agua de consumo humano [42].

2.3. Contaminantes emergentes en África

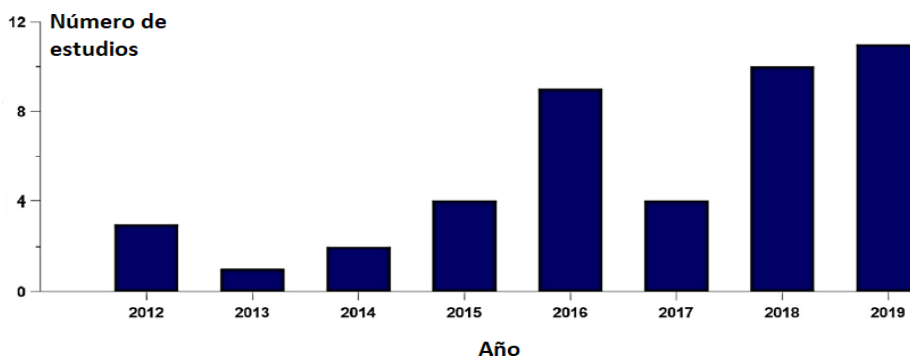
De la base de datos Scopus se logró hacer una selección detallada de la información, al emplear las palabras con el filtro (Title, abstract, key word): "emerging contaminants" OR "emerging pollutants" OR "emergent contaminants" AND "africa" AND "occurrence" AND "water" OR "wastewater", donde se encontraron 16 documentos con publicaciones desde el año 2013 hasta 2021. Se seleccionaron cuatro de las cinco revisiones existentes publicadas entre 2019-2021 de las revistas: *Journal of Environmental Management* [43], *Science of the Total Environment* [44], [45] y *Chemosphere* [46] que recopilan estudios de la presencia de CE's en diferentes zonas del territorio africano.

La producción científica sobre PPCP aumento de 1 en 2011 a 44 publicaciones en 2018, cubriendo solo un 17 % de países africanos, entre los cuales el 59 % son procedentes de Sudáfrica, Nigeria y Túnez un 9% cada uno y Kenia un 7% [43].

En una revisión (2012-2019) de la región MENA sobre la presencia de CE en los cuerpos de agua, se informa que previo al 2012 la investigación de CE era casi nula para muchos de estos países [44], sin embargo, desde ese año los estudios publicados han venido aumentando con un seguimiento total de 8 años, y presentando un máximo de 11 publicaciones en el año 2019 como se evidencia a continuación.

Figura 9.

Número de estudios publicados en la región MENA.



Nota. Seguimiento de publicaciones científicas del año 2012 a 2019 en la región MENA. Tomado de: M, Ouda et al. "Emerging contaminants in the water bodies of the Middle East and North Africa (MENA): A critical review." *The Science of the Total Environment*. Feb, 2021, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.142177.

A nivel general dentro de los medicamentos con mayor frecuencia en ambientes acuáticos africanos se encuentran los antirretrovirales (ARVD), con concentraciones de Lamivudina de 167.100 ng/L registrado en Kenia, consecuencia de alta prevalencia del VIH/SIDA en Kenia y la facilidad para acceder al tratamiento [45].

2.3.2. Aguas residuales

Una revisión de 44 publicaciones del año 2000-2018 sobre la presencia de contaminantes emergentes en el territorio africano, detectó la presencia de estos en el afluente de las PTAR, que

corresponde a antibióticos (43%), analgésicos/antiinflamatorios (38%), Psiquiátricos y estimulantes (36%), anti(retro)virales (26%) y PCP (21 %). De hecho, los compuestos que a nivel individual son más estudiados son el diclofenaco, el ibuprofeno y el sulfametoxazol, con variaciones hasta de 6 órdenes de magnitud en concentración, que se atribuye en gran medida a los cambios de patrones de consumo en las poblaciones [43].

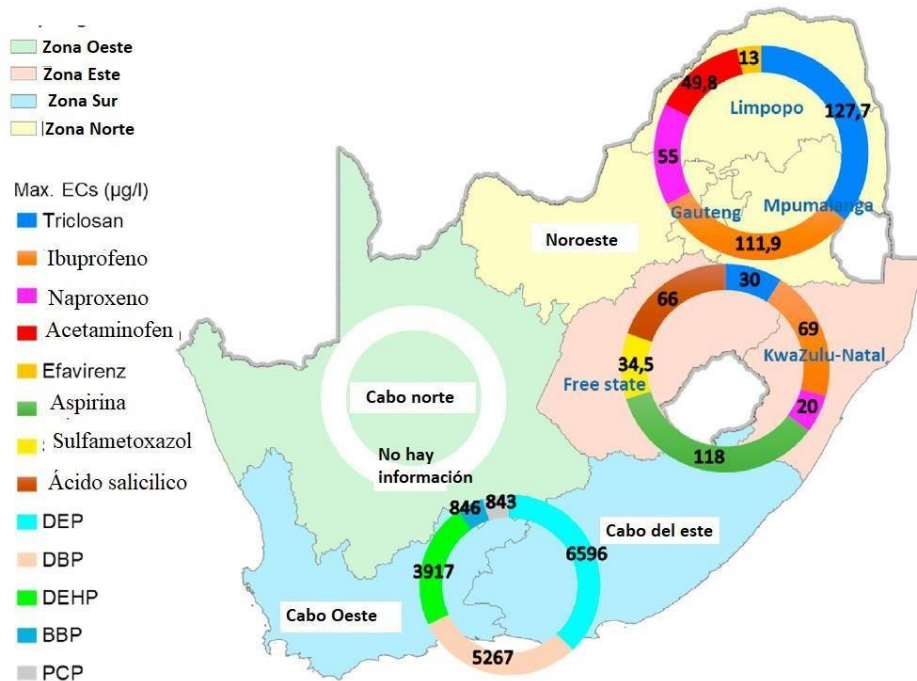
La cafeína, el antirretroviral (Lamivudina), antibióticos, analgésicos y antiinflamatorios (diclofenaco, ibuprofeno, naproxeno y paracetamol) son las concentraciones máximas ($> 100 \mu\text{g L}^{-1}$) que se observan como consecuencia del alto consumo y facilidad de acceso en África. En contraste, las concentraciones más bajas ($< 1 \mu\text{g L}^{-1}$) fueron para las hormonas consecuencia de su baja dosificación y consumo [43].

En la región MENA, los estudios reportan concentraciones de PPCP en los efluentes de aguas residuales $< 7 \mu\text{g/L}$ y concentraciones en los afluentes hasta de $132 \mu\text{g/L}$, lo cual evidencia que según las tendencias globales ($0,06\text{-}2,3 \mu\text{g/L}$), tiene concentraciones mucho más altas de PPCP debido a la falta de tecnologías avanzadas en esa zona para la remoción de estos contaminantes [44].

En Sudáfrica, dentro de las PTAR se han determinado los CE's presentes en sus afluentes, estos incluyen una gama de compuestos que están distribuidos por zonas del país (Norte, Sur y Este). Las concentraciones más altas se reportan en la zona sur con la presencia de Ftalatos, Dietilftalatos (DEP) con $6596 \mu\text{g/L}$, Dibutilftalato (DBP) con $5267 \mu\text{g/L}$, Ftalato de bencibutilo (BBP) con 846 mg/L , Dietilhexilo ftalato (DEHP) con $3917 \mu\text{g/L}$ y Pentaclorofenol (PCP) con 843 mg/L . En la zona norte se reportan concentraciones medianamente altas para el Triclosán con $128 \mu\text{g/L}$, Ibuprofeno ($112 \mu\text{g/L}$) y Naproxeno ($55 \mu\text{g/L}$) y en la Zona este, resalta la Aspirina con $118 \mu\text{g/L}$, el ibuprofeno con $69 \mu\text{g/L}$ y el Ácido salicílico ($66 \mu\text{g/L}$) (Figura 10) [46].

Figura 10.

CEs presentes en los afluentes de las aguas residuales en Sudáfrica.



Nota. La figura representa las concentraciones en ($\mu\text{g/L}$) de diferentes contaminantes emergentes presentes en tres zonas de Sudáfrica. Tomado de: K. M, Gani et al."Emerging contaminants in South African water environment- a critical review of their occurrence, sources and ecotoxicological risks." Chemosphere (Oxford). Oct, 2020. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.128737.

2.3.3. Agua potable

Se ha evidenciado la presencia de diferentes tipos de CE en el agua potable del continente africano. En el caso de un estudio realizado en Egipto, se determinó concentraciones mayores del metilparabeno en comparación de las otras sustancias analizadas (Etilparabeno, propilparabeno, butilparabeno y o-fenilfenol) [44].

En las tres regiones de Sudáfrica (norte, sur, este) hay presencia dominante de los herbicidas: atrazina y terbutilazina, así como el antiépiléptico: carbamazepina con concentraciones hasta de 330 ng/L[46].

A nivel general los estudios encontrados en África indican que el agua de consumo humano presenta concentraciones más altas de analgésicos y antibióticos, lo cual representa un riesgo para la población por la resistencia bacteriana que puede llegar a generar en el huésped.

Tabla 5.

Componentes con mayor concentración encontrados el agua potable de diferentes áreas del continente africano.

| Área | Componentes presentes en mayor concentración | Rango de CEs (ng/L) | Referencia |
|--------------------------------|---|---------------------|------------|
| Baghdad, Iraq | Ciprofloxacina, levofloxacina y amoxicilina | 0-539 | [44] |
| Governorates, Egipto | Bisfenol A, metilparabeno, etilparabeno, propilparabeno, butilparabeno and o-fenilfenol | 15.7 - 47.2 | [44] |
| El-Alia, Algeria | Ibuprofeno, naproxeno, ketoprofeno y diclofenaco | 110.9-142.1 | [44] |
| Tehran, Iraq | Ibuprofeno, naproxeno, diclofenaco y indometacina | 24-47 | [44] |
| Riyadh, Arabia Saudita | Bisfenol A | 41- 290 | [44] |
| Zona norte de Sudáfrica | Atrazina, Terbutilazina, Carbamazepina | 150 -220 | [46] |
| Zona este de Sudáfrica | Atrazina, Terbutilazina, Carbamazepina | 60- 330 | [46] |

Nota. La tabla muestra el rango de concentración (ng/L) de diferentes CEs con base a diferentes referencias bibliográficas.

2.3.4. Aguas subterráneas

La investigación asociada a aguas subterráneas es poco monitoreada. No obstante, es un importante recurso hídrico, especialmente en la península donde se utiliza el 84 % como suministro de agua para consumo [44]. Existen pocos estudios, entre ellos de la zona norte de Sudáfrica donde se

detectaron 11 CEs, siendo el antirretroviral “Nevirapina” el compuesto más encontrado (13 ng/L). Para ello se tomaron diferentes muestras recolectadas cerca de la presa Hartbeespoort en Provincia de Gauteng [46].

Se ha investigado la carbamazepina (CBZ) y antibióticos con concentraciones hasta de 289 ng/L en aguas subterráneas en Túnez que se consideró como un alto riesgo de resistencia bacteriana, por lo que es importante aumentar el monitoreo de las tasas de CEs en el continente pues la demanda de estos productos PPCP en el mercado aumenta considerablemente cada año [44].

2.3.5. Aguas superficiales

Los estudios realizados en África de contaminantes emergentes en aguas superficiales (ríos, lagos, entre otros) es de un 60 % comparado con aguas subterráneas y agua de mar [43]. Las concentraciones más altas en la zona norte de Sudáfrica se encuentran en la Presa Hartbeespoort y Roodeplaat, estos son los herbicidas: terbutilazina (1969 ng/L) y Atrazina (1237 ng/L); los antirretrovirales (ARV): Nevirapina (1480 ng/L), Zidovudina (973 ng/L) y Estavudina (778 ng/L) [46]. Para la zona este del país se encuentran antiinflamatorios y antibióticos medidos en el río Msunduzi (Pietermaritzburg) tales como Aspirina (44243 ng/L), Fluoroquinolonas (27100 ng/L), Acido nalidixico (25234 ng/L) y Ciprofloxacina (20514 ng/L) [46].

La razón del aumento de este tipo de contaminantes en aguas superficiales se asocia principalmente a que no logran su eliminación eficaz en las plantas de tratamiento de agua residuales (PTAR) y llegan a estas fuentes hídricas.[46]

En la región MENA casi todos los estudios reportan concentraciones en el rango de 10 a 10000 ng/L, con la excepción de la cafeína encontrada en el “Lago Al-Asfar y Al-Hubail” en Arabia Saudita con una concentración de 20000 ng/L. Así mismo, dentro de los compuestos encontrados en mayor cantidad son los antibióticos (1.9-4107 ng/L) y analgésicos/antiinflamatorios (13-2200 ng/L) medido en el mar muerto de Jordania [44].

2.4. Contaminantes emergentes en Asia

De la base de datos Scopus se logró hacer una selección de la información, al emplear las palabras con el filtro (Tittle, abstract, key Word): "emerging contaminants" OR "emerging pollutants" OR

"emergent contaminants" AND "asia" AND "occurrence" OR "presence" AND "water" OR "wastewater", donde se encontraron 16 documentos publicados desde el 2018 a 2020, con mayor participación en el último año y China como el país que más reporta investigación. Se escogieron tres revisiones, con dos de ellas publicadas en 2018 y la otra en 2020, de las revistas: *Cremosphere* [47], *Journal of Environmental Management* [48] y *Hydrogeology Journal* [49].

2.4.2. Aguas residuales

Los autores J. M. Philip, U. K. Aravind y C. T. Aravindakumar en el año 2018, hacen una revisión de los CE's específicamente en India donde se reporta que los niveles en aguas residuales son los más altos reportados en el mundo para los farmacéuticos: Fluconazol y ciprofloxacina. Así mismo otras concentraciones se consideran de relevancia por sus valores altos, como las anfetaminas, cafeína y Azitromicina [47].

En la región de Asia del sur, la presencia de antibióticos en este tipo de aguas es de un 49 %, analgésicos 18 %, drogas psiquiátricas un 15 % y un 18% de otros CE's. En India se reportan concentraciones de analgésicos como diclofenaco (72,71 µg/L), ibuprofeno (26.45 µg/L) y en menor concentración el acetaminofén (0,632 µg/L) [48], con respecto a antibióticos las concentraciones son considerablemente más altas, Fluconazol (236.950 µg/L), Ciprofloxacina (31.000 µg/L), Azitromicina (303.5 µg/L) [47]. Las drogas ilícitas y filtros UV, se encuentran presentes en concentraciones más bajas.

En Malasia, los antihipertensivos como la Clorotiazida se ha reportado en bajas concentraciones (0,865 µg/L); En Pakistán los analgésicos con mayor presencia oscilan entre (12,77 -140,81 µg/L), siendo acetaminofén, diclofenaco y naproxeno [49], y los antibióticos Trimetoprima y Ofloxacina [48].

2.4.3. Aguas superficiales

En Asia, las concentraciones de antibióticos como oxitetraciclina, trimetoprim y sulfametoxazol son altas en aguas superficiales. Particularmente en China, se tomaron muestras aguas arriba y debajo de un río que conecta con el drenaje de fábricas farmacéuticas para medir antibióticos β-lactámicos encontrados en un rango de 0 - 9,54 µg / L [49].

Mediciones tomadas de ríos y riachuelos de Corea del sur evidencian que las concentraciones más altas fueron dominantes por riachuelos (0,10-3,74 µg/L) para Atenolol, cetona, naproxeno, Carbamazepina, cafeína y benzofenona y en menor medida ríos (0,056-1,01 µg/L). No se detectó presencia de hormonas esteroides (17 β-estradiol, 17α etinilestradiol, progesterona y testosterona) [49].

2.4.4. Aguas subterráneas

Diferentes estudios en China demuestran que las concentraciones de PPCP en aguas subterráneas fueron relativamente bajas, sin embargo, algunos contaminantes de tipo antibióticos como la Ofloxacina, Eritromicina, Oxitetraciclina, Tetraciclina, Clortetraciclina, Roxitromicina y Acido Salicílico todavía permanecían en concentraciones considerables y detectables como riesgo al agua potable [50].

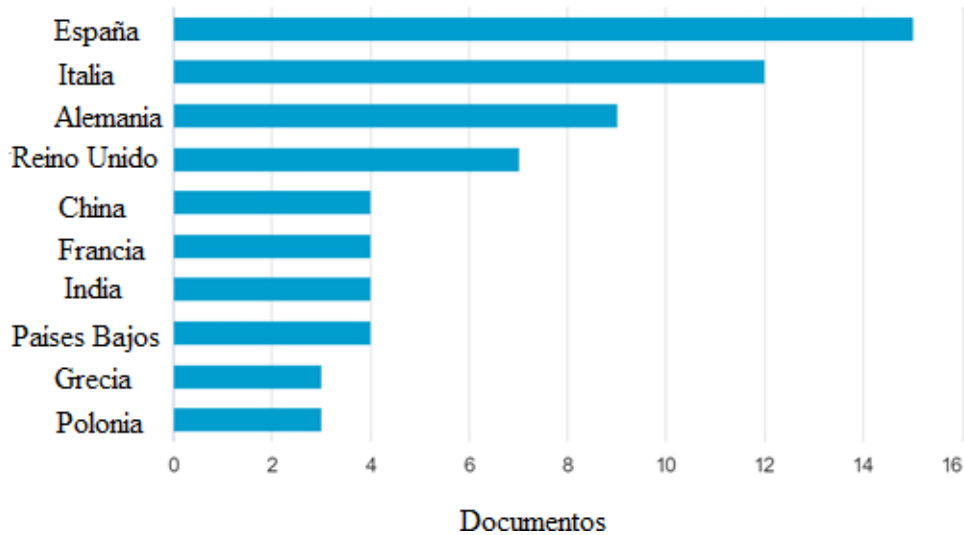
2.5. Contaminantes emergentes en Europa

De la base de datos Scopus se logró hacer una selección detallada de la información, al emplear las palabras con el filtro (Title, abstract, key word): "emerging contaminants" OR "emerging pollutants" OR "emergent contaminants" AND "Europe" OR "European" AND "occurrence" AND "water" OR "wastewater", donde se encontraron 57 documentos con publicaciones desde el año 2016 hasta el 2021. A partir de ello se seleccionaron 3 revisiones publicadas en 2012, 2014 y 2019 de las revistas: *Science of the Total Environment* [45], [51] y *Personal Care Products in the Aquatic Environment* [52].

La herramienta Scopus evidencia mayor tendencia de investigación en España e Italia (Figura 11).

Figura 11.

Numero de documentos sobre contaminantes emergentes en Europa.



Nota. Tendencia de investigación en Europa. Tomado de: Scopus. palabras clave: "emerging contaminants" OR "emerging pollutants" OR "emergent contaminants" OR "emergent pollutants" AND "Europe". Fecha: 28.12.2020

2.5.2. Aguas residuales

Europa cuenta con un programa de recuperación estandarizado para el control de contaminantes, comparada con otros continentes como África, hace 41 veces más mediciones y manejo en sus aguas. De hecho, esta el caso del paracetamol, que se encontró en una concentración máxima en el afluente de una PTAR europea, sin embargo, al hacer la medición a la salida de esta no se detectó (remoción mayor 99%)[45].

Sin embargo, en Croacia se han informado concentraciones altas de azitromicina y sulfapiridina de aguas residuales provenientes de procesos de manufactura. Particularmente la carbamazepina es el segundo fármaco más frecuentemente detectado con una concentración máxima de 0,559 µg/L en Suecia. Así mismo la metformina se informó en Alemania con concentraciones más altas de 0,035- 3,1 µg/L [45].

En Bosnia, Herzegovina, Croacia y Serbia se han reportado compuestos de fragancias en aguas municipales variando concentraciones para traseolide (TRA) a 0,337 µg, amberonne (AMB) a 16,7

µg [52]. Se evidenció presencia de filtros UV en lagos suizos con una tendencia de variación estacional, con cargas más altas en temporada más cálida [52].

2.5.3. Aguas subterráneas

M. J. Gil *et al* en el 2012, reportaron en Reino unido concentraciones de productos de degradación de plaguicidas que hacen parte de las doce sustancias más tóxicas de mundo, estas son el DDT, Heptacloro y atrazina. Estas sustancias son incluidas por el tratado de Estocolmo, que busca la disminución y erradicación de estas porque llegan a ser muy tóxicas generando efectos negativos al medio ambiente (Flora y fauna) y a la salud [16].

Una revisión publicada en 2014 de 33 estudios en aguas subterráneas de España sobre la presencia de varias categorías de contaminantes emergentes y sus productos de degradación muestra que los PPCP se encuentran presentes en concentraciones más bajas en comparación con los pesticidas. Así mismo según una encuesta Pan-europea sobre la presencia de determinados contaminantes polares orgánicos, se determinó que el bisfenol A (2,29 µg/L), la bentazona (10,55 µg/L), Naproxeno (3,85 µg/L) y ketoprofeno (2,88 µg/L) son de los más importantes compuestos detectados en aguas subterráneas, tanto en frecuencia de detección como en niveles de concentración. [51], [52]

2.6. Contaminantes emergentes en América

De la base de datos Scopus se logró hacer una selección detallada de la información, al emplear las palabras con el filtro (Title, abstract, key word): "emerging contaminants" OR "emerging pollutants" OR "emergent contaminants" AND "America" AND "occurrence" AND "water", donde se encontraron 35 documentos con publicaciones desde el año 2007 hasta el 2020, con la participación de Estados Unidos en investigación de un 45 %. A partir de ello se seleccionaron dos revisiones publicadas el 2019 y 2020 de las revistas: *Environmental Science and Pollution Research*[53] y *Journal of Environmental Management* [54], y dos artículos de investigación publicados el 2013 y 2019 de las revistas: *International Journal of Environment and Health* y *Ambiente & Agua*[2]. Los documentos se escogieron porque recopilan estudios de la presencia de CE's en diferentes países y dan una mirada actual de los contaminantes emergentes.

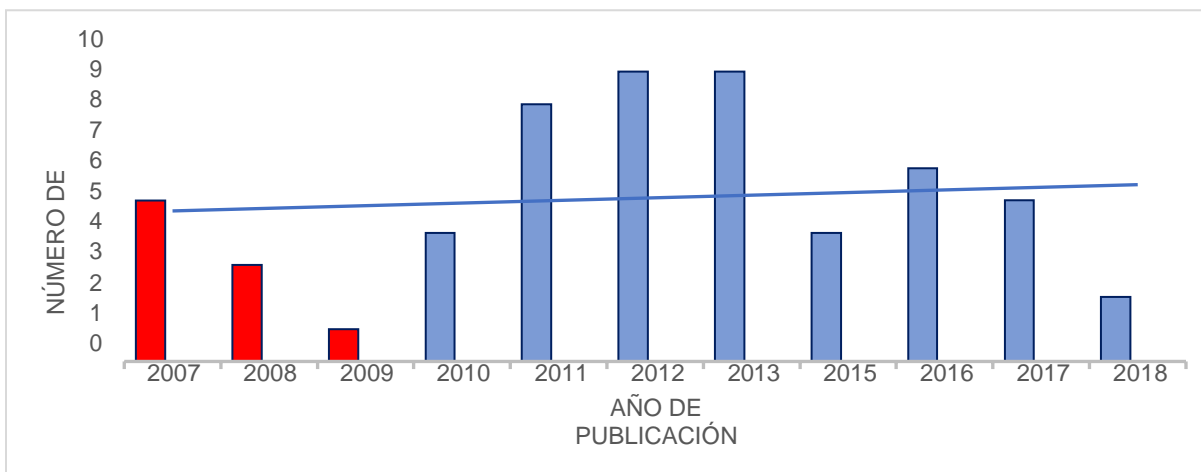
Actualmente la purificación de agua en América Latina tiene poco o ninguna regulación disponible, debido al desconocimiento y/o falta de tecnologías para determinar la presencia de los “contaminantes emergentes” en comparación a América del norte donde se ha enfocado hace varios años las investigaciones hacia esta problemática [54].

En base a una revisión crítica de tipo bibliográfica entre los años 1999-2018, sobre la presencia de contaminantes emergentes en América latina, teniendo en cuenta estudios de 11 países (Argentina, Bolivia, Brasil, Chile, Colombia, Costa Rica, Guatemala, México, Uruguay, Venezuela), se han detectado la presencia de 197 diferentes tipos de contaminantes emergentes, entre los que se encuentran un 49 % de productos farmacéuticos, 12 % disruptores endocrinos, 11% pesticidas, 9 % productos de cuidado personal y 7 % de metabolitos generados [54].

El número de estudios encontrados aumenta significativamente desde el año 2010, por lo que se evidencia que anterior a este año la investigación en esta área de conocimiento era muy escasa y en la última década ha despertado mayor interés para evitar la continua propagación de este tipo de contaminantes en el agua de América Latina. (Figura 12.)

Figura 12.

Numero de estudios (2007-2018) sobre contaminantes emergentes en aguas de América latina.



Nota. La figura evidencia la tendencia de investigación en América sobre la presencia de los contaminantes emergentes. C, Peña-Guzmán. et al."Emerging pollutants in the urban water cycle in Latin America: A review of the current literature." Journal of Environmental Management. May, 2019, DOI: 10.1016/j.jenvman.2019.02.100.

2.6.2. Aguas residuales

M. Valdez-Carrillo *et al* en 2020, a partir de una revisión bibliográfica de 2007-2017 reportaron que la principal fuente de PPCP de América latina son las aguas residuales, representado concentraciones notablemente altas que exceden los límites ambientales que se encuentran en otros lugares del mundo. Sin embargo, para los otros ambientes acuáticos las concentraciones liberadas no son mayores a Europa, Asia y América del Norte. Además de ello no hay diferencia significativa de las concentraciones encontradas en las plantas de tratamiento de aguas y las aguas residuales. [53]

En afluentes de las aguas residuales de las PTAR dominan los antiinflamatorios no esteroides (AINE), siendo naproxeno (NPX) el promedio de concentraciones más alto (119,63 $\mu\text{g/L}$) en México. En Colombia se reportó un alto contenido de DCF (78,7 $\mu\text{g/L}$) siendo un valor atípico al comportamiento de otros países donde las concentraciones fueron de menos de 8,8 $\mu\text{g/L}$ [53].

C. Peña-Guzmán *et al* en 2019, a partir de una revisión bibliográfica reportan que Ecuador es el país con más estudios encontrados en aguas residuales, seguido de México, Brasil y Colombia, donde a nivel general las concentraciones de cafeína (5597 $\mu\text{g/L}$) y carbamazepina (830 $\mu\text{g/L}$) son de las más altas [54].

En el afluente de las PTAR de países latinoamericanos se detectaron 104 tipos de emergentes, siendo naproxeno y 17 β - estradiol los contaminantes con más datos reportados pero el polietilenglicol (588,2 $\mu\text{g/L}$), tetraciclina (160,2 $\mu\text{g/L}$) y fexofenadina (147,87 $\mu\text{g/L}$) aquellos con las concentraciones más altas. Por el contrario, los compuestos que reportan concentraciones más bajas son Clorofeno (0,07 ng/L), Bisfenol A (0,21 ng/L) e Irbesartan (0,23 ng/L) [54]. En el caso del efluente de las mismas PTAR, las concentraciones más altas fueron de triclosán (520 $\mu\text{g/L}$) y acetaminofén (292 $\mu\text{g/L}$). [54].

En concordancia con las dos revisiones nombradas anteriormente de aguas residuales en América latina, los contaminantes con mayor frecuencia de mediciones fueron ibuprofeno, carbamazepina, trimetoprim, cafeína y naproxeno [53], [54].

2.6.3. Aguas superficiales

M. Valdez-Carrillo *et al* en 2020, también reportaron la presencia de 57 tipos de emergentes en aguas superficiales, que fueron medidos en un 60 % en una temporada específica (húmeda o seca) y 20 % se hizo un muestreo mensual y bimestral hasta completar el año, siendo los antiinflamatorios como el Naproxeno (NPX) las concentraciones más altas encontradas (75,8 µg/L) en un río de México, así mismo el Ibuprofeno (36,78 µg/L) en Costa Rica y Acetaminofén (30,5 µg/L) en Brasil [53].

V. P. Vélez *et al*, llevaron a cabo una revisión del 2010-2018, con la recopilación de varios estudios sobre CE's en aguas superficiales (Ríos) del continente americano, dentro de los países que reportan estudios están Estados Unidos, Canadá, Costa Rica, Ecuador, Brasil y Argentina. El componente que tiene mayor concentración detectada en una gran parte de los estudios fue la Cafeína [2]. Lo anterior puede verse sujeto a un factor de consumo ya que países como Ecuador y Brasil son grandes productores de café en el mundo.

En el caso de Argentina los componentes con mayor presencia evidenciado en altas concentraciones corresponden a los más consumidos según la encuesta del ministerio de salud, ya que más del 40 % de las personas consumen analgésicos, antiinflamatorios y/o antipirético, siendo el ibuprofeno el más usado con un 38 % sobre el total de disponibles [55].

Tabla 6

Componentes con mayor presencia en aguas superficiales de países del continente americano.

| País | Río | Componente en mayor concentración |
|-------------------|------------|--|
| Costa Rica | Java | Cafeína (1121446 ng/L) |
| Ecuador | Esmeraldas | Cafeína (16900 ng/L) Carbamazepina (19300 ng/L) |

Tabla 6. *Continuación.*

| | Rio iguazú | Triclosán |
|---------------|-----------------------------|--|
| Brasil | Cuenca del rio Atibaia | Cafeína (127092 ng/L) Acetaminofén (13440 ng/L) |
| | Rio Monjolinho | Cafeína (129585 ng/L) |
| | Rio Dourados y Brilhante | Cafeína (1040 ng/L) |
| | Argentina | Luján |
| Canadá | Lawrence | Cafeína (513 ng/L) |
| USA | Hudson | Cafeína (2265,1 ng/L) Sulfametoxazol (616,1 ng/L) |
| | South Platte | Cafeína (3760 ng/L) Atrazina (1250 ng/L) |
| | Zumbro | Sulfametoxazol (2400 ng/L) |

Nota. Se muestra las concentraciones de diferentes CE's con mayor presencia en países latinoamericanos debido a la falta de sistemas eficientes de tratamiento de aguas ya que países como USA y Canadá han desarrollado años atrás mayor investigación y solución a este tipo de contaminantes. Tomado de: V. P. Vélez. et al. "Emerging Contaminants in Trans-American Waters." Revista Ambiente & Água, vol.14, no. 6, oct,2019, DOI: 10.4136/ambi-agua.2436. [Acceso: octubre 23, 2020]

2.7. Contaminantes emergentes en Colombia

De la base de datos Scopus se logró hacer una selección detallada de la información, al emplear las palabras "emerging contaminants" OR "emerging pollutants" OR "emergent contaminants" AND "Colombia" AND "occurrence" OR "presence" AND "water" OR "wastewater", donde se encontraron 362 documentos, de los cuales muchos no cumplían con la información buscada. Por

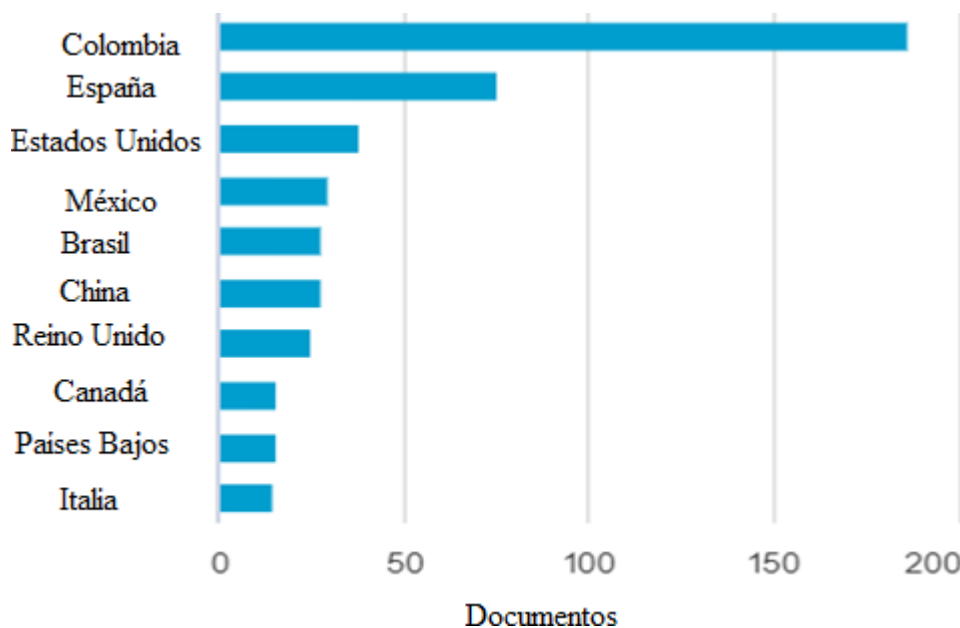
lo tanto, con el filtro (Title, abstract, key word) se encontraron 12 documentos con publicaciones desde el año 2010 hasta el 2020.

A partir de ello, se tomaron como referencia dos artículos de investigación publicados el 2018 y 2020 de las revistas: *Science of the Total Environment* [56] y *Heliyon* [57] y una revisión publicada el año 2012 de la revista: *Producción+Limpia* [16]. Adicionalmente se tomó como referencia una tesis doctoral del año 2010 de la Universidad Nacional de la Plata, Argentina. [13]

De hecho, varias de las publicaciones colombianas tienen colaboraciones en investigación (laboratorios, análisis, etc) con los países que se ven a continuación.

Figura 13.

Publicaciones realizadas por diferentes países sobre la presencia de contaminantes emergentes en territorio colombiano.



Nota. Se evidencia que España y estados Unidos son los principales países que le apuestan a la investigación en territorio colombiano. Tomado de: Scopus. palabras clave: "emerging contaminants" OR "emerging pollutants" OR "emergent contaminants" OR "emergent pollutants" OR "micropollutants" AND "wastewater".AND "Colombia". Fecha: 28.12.2020)

2.7.2. Aguas residuales

Un estudio llevado a cabo en 2018, en diferentes aguas residuales urbanas de Colombia (Bogotá, Medellín, Florencia y Tumaco), con la investigación de 20 fármacos, incluidos antibióticos, analgésicos y antiinflamatorios, colesterol, reguladores lipídicos y antidepresivos, demostró que las plantas de tratamiento de aguas residuales no eliminan de manera eficiente los compuestos, ya que la mayoría estuvo presente tanto en el afluente como en el efluente, este último tomado a la salida de la PTAR de Bogotá y Medellín [56].

De manera general se evidenció que en los afluentes de Bogotá hay niveles de acetaminofén (39,2 µg/L) más altos comparado con Antioquía (9,2 µg/L) así como en Florencia (12 µg/L). De hecho, el acetaminofén es ampliamente usado en Colombia porque no requiere de prescripción médica y se considera efectivo ante un dolor en el cuerpo, sin embargo, no se tiene conocimiento de las implicaciones de su alto consumo [56].

No obstante, el antibiótico azitromicina también se encuentra en los afluentes con concentraciones superiores en las tres zonas (6,3, 5,8, 6,5 µg/L para Bogotá, Antioquía y Florencia). Compuestos detectados con concentraciones más bajas son losartán, valsartán y naproxeno [56]. Para el caso de los efluentes, específicamente en este estudio fue de la PTAR salitre en Bogotá y la PTAR Medellín, donde se encontró que la mayor concentración correspondió a analgésicos como naproxeno (2,5- 30 µg/L), antihipertensivos como valsartán y losartán (1,0 y 2,0 µg/L) y antibióticos como azitromicina y ciprofloxacina (0,3 a 0,8 µg/L) [56].

2.7.3. Aguas residuales hospitalarias

En una investigación realizada en Colombia en el Hospital Universidad del Norte en Barranquilla en 2012, encontraron que los efluentes generados que van al sistema de alcantarillado y posteriormente al río, contienen sustancias farmacéuticas tales como anestésicos (alquilfenol, Propofol), citostáticos, desinfectantes, analgésicos y antiinflamatorios. Se conoce que las sustancias que más se suministran en un hospital de esa categoría son analgésicos, antiinflamatorios (diclofenaco, ibuprofeno, aspirina), antisépticos (triclosán), hormonas (estriol y estrona) y estimulantes como la cafeína [16].

En el análisis de 3 muestras de aguas residuales del Hospital San Andrés en Tumaco en 2018, se evidenció una alta variabilidad de las concentraciones, debido a los cambios de tratamientos asignados a pacientes en los días de muestreo, sin embargo, las concentraciones más altas se encontraron para antibióticos ($>10 \mu\text{g/L}$) tales como azitromicina, ciprofloxacina, claritromicina, clindamicina y norfloxacina [56].

2.7.4. Aguas superficiales

Un estudio realizado en aguas superficiales del suroccidente de Colombia (Popayán y Santiago de Cali) en 2019 sobre la presencia de Carbamazepina (Cbz), Sildenafil (Sil) y Metilparabeno (Mp), escogidos porque previamente en otras investigaciones había sido reportada su presencia en aguas superficiales colombianas. La investigación concluye que todos los compuestos analizados fueron detectados en los ríos de estudio y las concentraciones más altas fueron para la Cbz con concentraciones hasta de $10,66 \mu\text{g/L}$, seguido del Mp con concentraciones hasta de $7,24 \mu\text{g/L}$ y por último el Sil con $2,64 \mu\text{g/L}$ [13].

En el mar caribe del golfo de Urabá ubicado en el departamento de Antioquía se llevó a cabo una investigación publicada en 2020 sobre la detección de 3 contaminantes emergentes considerados de alto impacto en el territorio colombiano, estos son: Diclofenaco, Ibuprofeno y Triclosán. Los resultados reportan concentraciones que oscilan entre $0,10$ y $1,54 \mu\text{g/L}$, siendo el diclofenaco el PPCP con mayor concentración ($0,12$ a $1,54 \mu\text{g/L}$), el triclosán osciló entre $0,10 \mu\text{g/L}$ a $0,79 \mu\text{g/L}$ y el ibuprofeno fue el compuesto con la media de concentración más baja ($0,12$ - $0,46 \mu\text{g/L}$). La frecuencia de los compuestos en las 20 muestras analizadas fue de $44,4 \%$ para el triclosán, 22% diclofenaco y $6,7 \%$ ibuprofeno [57].

2.8. Síntesis de datos en aguas residuales

A continuación, se presenta una síntesis de la presencia de CEs en aguas residuales en el margen global, para tener un reconocimiento claro de los mismos.

Tabla 7.

Identificación de los CE de mayor presencia en aguas residuales en el marco global.

| Región del mundo | País | Fuente de agua residual | Clase de contaminante emergente | Contaminante de mayor presencia ($\mu\text{g/L}$) | |
|------------------|-----------|-------------------------------|---|---|---|
| | | | | Afluente | Efluente |
| África | Kenia | Doméstica | Productos farmacéuticos y ARV | - | Lamivudina (167,1 $\mu\text{g/L}$) |
| | Sudáfrica | Doméstica e industrial (PTAR) | Productos industriales (Ftalatos) y de cuidado personal | DEP, DBP, DEHP, BBP <i>Rango (6596 - 846 $\mu\text{g/L}$)</i> | Sin detección |
| | | | | Triclosán (128 $\mu\text{g/L}$) | - |
| | | | AINE | Ibuprofeno, Naproxeno, Aspirina <i>Rango (55 -118 $\mu\text{g/L}$)</i> | - |
| | | Hospitalarias | Disruptores endocrinos – estrógenos | 17 alfa- etinilestradiol <i>(5,6 $\mu\text{g/L}$)</i> | 17 alfa- etinilestradiol (1,34 $\mu\text{g/L}$) |
| Algeria | Doméstica | Analgésicos y AINE | | Ibuprofeno, Naproxeno, Ketoprofeno Diclofenaco <i>Rango (0,155-6,55 $\mu\text{g/L}$)</i> | |

Tabla 7. Continuación

| | | | | | |
|---------------|---------------------------------------|------------------------|--|---|--|
| Asia | India | Doméstica e industrial | Antibióticos/antimicótico | Azitromicina (303,5 µg/L) | Fluconazol, Ciprofloxacina <i>Rango</i> (31.000-236.950 µg/L) |
| | | | Analgésicos y AINE | - | Ibuprofeno, Acetaminofén Diclofenaco <i>Rango</i> (26,45-72,71µg/L) |
| | | | Fármacos y metabolitos | - | Cafeína (48,7 µg/L) |
| | | | Drogas ilícitas y metabolitos | - | Anfetamina (0,984 µg/L) |
| | | | Filtros UV | - | Benzofenona (4,54 µg/L) |
| | Malasia | PTAR | Antihipertensivos | - | Clorotiazida (0,865 µg/L) |
| | Pakistán | PTAR | Analgésicos y AINE | - | Acetaminofén (12,77 µg/L) Diclofenaco (72,71 µg/L) Naproxeno (140,81 µg/L) |
| Antibióticos | | | - | Trimetoprim (4,06 µg/L) Ofloxacina (9,14 µg/L) | |
| Europa | Suecia | Industria farmacéutica | Antiepilépticos | | Carbamazepina (0,559 µg/L) |
| | Alemania | | Fármacos | | Metformina (3,1 µg/L) |
| | Bosnia, Herzegovina, Croacia y Serbia | | De cuidado personal-compuestos de fragancias | - | TRA (0,337 µg) AMB (16,7 µg) |

Tabla 7. Continuación

| | | | | | |
|----------------|--|---------------|--|---|--|
| América | México | PTAR | AINE | Naproxeno (119,63 µg) | - |
| | México, Brasil, Colombia, Ecuador | PTAR | Fármacos | Cafeína (~ 5597 µg) Carbamazepina (~830 µg) | - |
| | | | Antibióticos | Tetraciclina (160,24 µg) | - |
| | | | De cuidado personal | - | Triclosán (520 µg) |
| | | | Fármacos (antihistamínico / osmóticos) | Fexofenadina (147,87 µg) Polietilenglicol (588,2 µg) | - |
| | | | Analgésicos | - | Acetaminofén (292 µg) |
| | Colombia | PTAR | Analgésicos | Acetaminofén (9,2 -39,2 µg/ L) | naproxeno (2,5- 30 µg/L) |
| | | | Antibióticos | Azitromicina (5,8- 6,5 µg/L) | azitromicina y ciprofloxacina (0,3 a 0,8 µg/L) |
| | | | Antihipertensivos | | Valsartán y Losartán (1,0 y 2,0 µg/L) |
| | | Hospitalarias | Antibióticos | - | azitromicina, ciprofloxacina, claritromicina, clindamicina y norfloxacina (>10 µg/L) |

Nota. La tabla muestra un resumen de los datos encontrados en la literatura sobre la presencia de contaminantes emergentes en afluentes y efluentes de aguas residuales de diferentes continentes del mundo y finalmente en Colombia.

2.9. Conclusiones

Para concluir todos los datos expuestos anteriormente, se evidencia que la mayor parte de la investigación se enfoca en las plantas de tratamiento de agua residual (PTAR) de las zonas urbanas de los diferentes países del mundo y con base a esta data los contaminantes emergentes con mayor presencia a nivel global son los antibióticos (azitromicina, ciprofloxacina, claritromicina, clindamicina, norfloxacina y Trimetoprim) y los analgésicos y antiinflamatorios (acetaminofén, naproxeno, ibuprofeno, diclofenaco). Dichos contaminantes, en América y particularmente algunas zonas de Asia se encuentran en concentraciones más altas con respecto a los otros continentes, consecuencia del abuso y mal uso de estos incluso en los hospitales, así como el hecho de que no existe una regulación clara y precisa o no hay una implementación adecuada [58].

El origen de los antibióticos, analgésicos y antiinflamatorios en las PTAR proviene principalmente de aguas residuales de tipo hospitalario y de procesos de manufactura de productos farmacéuticos. De hecho, en India muchas de las investigaciones relacionadas con la presencia de fármacos en aguas son concentradas principalmente en la zona sur, donde se ubica el 18 % del total de las industrias farmacéuticas del país [47].

Europa y Norteamérica son los continentes que desde hace un tiempo vienen realizando investigación de los contaminantes emergentes y por lo tanto actualmente gran parte de sus plantas de tratamiento de aguas residuales tienen detección, control y tratamiento a este tipo de contaminantes. De hecho, como se muestra en el capítulo, tienen las concentraciones más bajas en sus efluentes e incluso programas para la mitigación preventiva a cuerpos de agua. Europa centra sus investigaciones ahora en la presencia de nuevas sustancias y metabolitos considerados contaminantes emergentes, enfocados en mayor medida en aguas subterráneas, ya que es la principal fuente de agua dulce suministrada como agua potable para el 75% de la Unión Europea (UE) [52].

En el caso de Colombia se evidencia que hay una escasa investigación con relación a los contaminantes emergentes, sin la existencia de revisiones bibliográficas en las bases de datos utilizadas. De hecho, hubo la necesidad tomar estudios de caso específicos para tener una interpretación de datos de la detección y presencia de estos, siendo claro que son pocos los contaminantes emergentes que se investigan. Como se evidencia en la herramienta de Scopus

“Analyze search result” varias de las investigaciones en Colombia tienen colaboración con otros países, y una de las fuentes tomadas tiene colaboración directa con laboratorios en España. Esto evidencia la falta de regulación existente y el poco interés por parte de las entidades ambientales en implementar tratamientos avanzados y equipos de detección en las PTAR del país.

Con lo anteriormente expuesto, se debe promover investigaciones más integrales y completas de más contaminantes emergentes que aún pasan desapercibidos en Colombia pero que seguramente estarán en altas, medianas o pequeñas concentraciones en los ecosistemas acuáticos, y en consecuencia afectando de manera colateral la salud de los humanos y animales. En la proyección del desarrollo de investigaciones, se debe tener como referente la investigación y las medidas de control de estos contaminantes en sociedades como la europea. De esta manera se logrará escalar procesos eficientes de remoción a plantas de tratamiento de agua residual con el objetivo de mitigar efectos al medio ambiente y a la población.

3. DESCONTAMINACIÓN DE EMERGENTES

En este capítulo se muestra inicialmente que tecnologías existen para el tratamiento de aguas residuales con el fin de minimizar la presencia de CEs, desde métodos convencionales hasta avanzados. En base a las ventajas y desventajas de los diversos procesos, se propone la encapsulación de sólidos como una tecnología innovadora con características óptimas para su aplicación en la remoción de los CEs. De este modo, la revisión bibliográfica se centra en los métodos de encapsulamiento existentes para la remoción de antibióticos no betalactámicos en diferentes estudios bibliográficos, por ser estos, los contaminantes que tienen mayor presencia en aguas residuales de las PTAR a nivel mundial.

3.2. Procesos de descontaminación de emergentes

Los procesos de descontaminación de compuestos emergentes es una problemática que en los últimos años ha tomado mayor importancia. Como se evidenció en el capítulo 2 a nivel global hay presencia de estos en aguas residuales y en otros ambientes acuáticos. A partir de ello, se evidencia que en varios lugares del mundo no se aplican o son ineficientes los métodos de las plantas de tratamiento para este tipo de contaminantes.

Los procesos de tratamiento de contaminantes emergentes se pueden clasificar en tres categorías como se especificó en el capítulo 1: Físicoquímicas, biológicas y Avanzados [16]. En la tabla 8. se encuentran varios métodos que se han propuesto como alternativas, mostrando las principales ventajas y desventajas.

Tabla 8.

Ventajas y desventajas de los principales procesos de remoción de CEs.

| Proceso | Método | Principio | Ventaja | Desventaja |
|-----------------------|--------------------------|---|---|---|
| Fisicoquímicos | Floculación /coagulación | Agente coloidal | Tecnología eficiente cuando es combinada. | Bajas remoción de CEs[17] |
| | Cloración | Sustitución o adición de cloro. | Fácil aplicación. | -Subproductos tóxicos. -Tiempo -Dosis elevadas de cloro[59]. |
| | Adsorción | Material adsorbente | No generan subproductos no deseables al agua potable.[16] | -Altas tasas de consumo de adsorbente. -Separación de los adsorbentes del medio. |
| Biológicos | Lodos activados-aeróbico | Cultivos en suspensión | Tolera cargas orgánicas considerables | -Largos periodos de tiempo -Contaminación secundaria de lodos [60] |
| | Anaerobio | Bacterias en ausencia de oxígeno. | Bajo requerimiento de energía | Proceso lento |
| Avanzados | Ultrasonido | irradiación ultrasónica | Alta penetrabilidad en el medio. | Alto costo y consumo de energía. |
| | Ozonización | Agente oxidante Ozono. | Tecnología eficiente cuando es combinada. | -Alto consumo de energía. -No es recomendada para uso a largo plazo [63]. |
| | Electro-oxidación | Corriente eléctrica o una diferencia de potencial | Operación flexible | Altos costos de operación. |

Tabla 8. *Continuación.*

| | | | | |
|------------------|---------------------------|---|------------------------------------|---|
| Avanzados | Fenton | Reacción de oxidación: peróxidos con iones de hierro. | Productos con baja toxicidad | Consumo de energía considerable, caso foto-Fenton. [60] |
| | Fotocatálisis heterogénea | Radiación UV para foto-excitar un catalizador semiconductor [6], [16] | Bajo precio y estabilidad química. | Difícil su escalado por la necesidad de radiación artificial. |

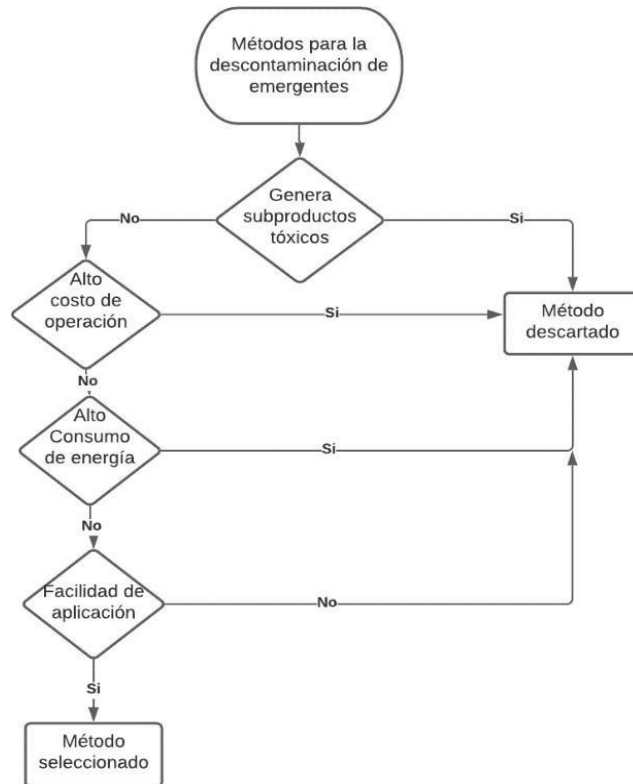
Nota. La figura representa las ventajas y desventajas de los procesos convencionales y avanzados que se han utilizado para remover contaminantes emergentes.

Teniendo en cuenta que cada método para la remoción de CEs presenta tanto ventajas como desventajas (Tabla .8) se realiza una matriz con diferentes parámetros de decisión con el objetivo de seleccionar los métodos prometedores y viables desde el punto de vista ambiental, económico y sostenible (Figura 14.).

Los parámetros tenidos en cuenta se consideran las principales limitaciones para utilizar o no el método, estos son la generación de subproductos tóxicos que generan gran impacto ambiental, el alto costo de operación y el consumo energético y su facilidad de aplicación teniendo en cuenta su potencial en la industria (escalado).

Figura 14.

Matriz de selección de los métodos viables para descontaminación de emergentes



Nota. Representa el esquema de decisión para considerar o no un método de descontaminación de emergentes.

Tabla 9.

Criterios para evaluar la viabilidad de los métodos actuales para la descontaminación de emergentes.

| Método | Subproductos tóxicos | Alto costo de operación | Alto consumo de energía | Facilidad de aplicación |
|---------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Floculación /coagulación | No | No | No | Si |
| Cloración | Si | No | No | Si |
| Adsorción | No | No | No | Si |
| Lodos activados-aeróbico | No | No | No | Si |
| Anaerobio | No | No | No | Si |
| Ultrasonido | No | Si | Si | No |
| Ozonización | Si | No | Si | No |
| Electro-oxidación | No | Si | Si | Si |
| Fenton | No | No | Si | No |
| Fotocatálisis heterogénea | No | No | Si | Si |

Nota. En la anterior tabla se puede observar que tres métodos de descontaminación de emergentes utilizados actualmente cumplen con todos los criterios de decisión en la matriz de selección.

Dentro de los métodos que cumplen con todos los parámetros de selección para ser considerados con gran viabilidad para remover CEs son la floculación/coagulación, adsorción y lodos activados aeróbico y anaeróbico.

En cuanto a la floculación/coagulación la bibliografía ha reportado que los porcentajes de remoción son muy variables al tipo de contaminante (5% - 83 %) [17]. En el caso de los procesos biológicos: lodos activados aerobios y anaerobios, se ha reportado que actúan principalmente en la remoción de moléculas polares, sin embargo, no todos los CEs se comportan igual, además de requerir largos periodos de tiempo por el proceso de degradación que generan los microorganismos.

Finalmente, la adsorción es un método atractivo por la capacidad que tienen los materiales sólidos de remover los contaminantes emergentes sin generar productos tóxicos al medio, sin embargo las altas tasas de adsorción se presentan cuando el sólido tiene la mayor área superficial disponible (normalmente sólido en polvo) por lo que se dificulta su manipulación, reutilización y fácil separación.

3.3. Encapsulación de sólidos

A partir de las principales limitaciones de los sólidos adsorbentes expuestas anteriormente, se propone estructurar estos sólidos a través de la encapsulación como una matriz de recubrimiento polimérico para retirar materiales del medio acuoso con mayor facilidad.

Figura 15.

Principio de encapsulación de sólidos.



Nota. La imagen evidencia de que se compone el encapsulado.

La técnica de encapsulación se utiliza desde hace varios años en el sector alimentario en el diseño de alimentos funcionales, en la mejora de propiedades organolépticas y en otras aplicaciones a nivel farmacéutico como liberación controlada de medicamentos, fragancias y bioactivos. De hecho, tiene gran potencial en aplicaciones de varios sectores industriales incluido el sector ambiental donde actualmente hay poca aplicación y conocimiento. Aunque es poco conocido en

tratamiento de aguas, es una técnica con gran potencial para la eliminación de contaminantes. A continuación, se muestra las ventajas y desventajas que presenta esta técnica en su uso de sólidos para la descontaminación de aguas.

Tabla 10.

Ventajas y desventajas de la Encapsulación de sólidos.

| Ventajas | Desventajas |
|---|--|
| Bajo costo del material y de la operación, así como menor gasto energético que otros métodos como “oxidación” [61] | Dependencia de parámetros como pH y tiempo en la eficacia de la remoción. |
| Ofrecen facilidad de contener materiales para lograr una mejor separación debido a su mayor tamaño y regeneración para tratamiento de aguas / aguas residuales [35], [62] | El área superficial del compuesto encapsulado es más baja que el sólido solo debido al recubrimiento de las partículas con la capa del agente encapsulante [65]. |
| Propiedades fisicoquímicas mejoradas, entre las que se encuentra estabilidad térmica, alta rigidez específica, baja densidad [34] | |

Nota. Esta tabla hace una comparación de ventajas y desventajas identificadas de la encapsulación.

3.4. Selección enfocada a la remoción de antibióticos no betalactámicos

En la búsqueda del uso de encapsulados en la remoción de CEs, se tomó como base la revisión llevada a cabo en el capítulo 2, donde se concluye que los antibióticos, son uno de los contaminantes que tiene mayor presencia en las PTAR a nivel mundial. De este modo, se hace una minuciosa búsqueda de la mayor producción científica enfocada a encapsulados de sólidos para la remoción de este tipo de contaminantes y a partir de la información encontrada, se decide hacer un enfoque en los métodos de encapsulamiento para la remoción de antibióticos no betalactámicos, es decir no tienen la presencia del anillo betalactámico en su molécula.

Dicho enfoque se debe que la mayor información a nivel académico encontrada está asociada principalmente a los siguientes antibióticos no betalactámicos: Ciprofloxacina, Levofloxacina, tilosin y tetraciclina.

3.5. Métodos de encapsulación para remoción de antibióticos no betalactámicos

Al realizar una búsqueda bibliográfica en diferentes bases de datos como son Scopus, Science Direct, Knovel, entre otras, se logró preseleccionar 40 documentos utilizando las palabras claves: "emerging contaminants", "emerging pollutants", "emergent contaminants", "pharmaceuticals", "encapsulated", "beads", "encapsulation", "adsorption", "removal", "water". De los documentos seleccionados de encapsulados el 98% son artículos de investigación con publicaciones principalmente de China (78,5%) y en menor medida publicaciones de Corea del sur, Singapur y Brasil.

3.5.2. Método de gelificación de alginato de sodio

Los encapsulados de alginatos son los más comúnmente conocidos para diferentes tipos de contaminantes en aguas. Dentro de sus principales ventajas se encuentra su disponibilidad, biodegradabilidad, no toxicidad y capacidad de formar geles fácilmente, además de su capacidad de unión para varios contaminantes en el agua. Su aplicación se encuentra mayormente en perlas de hidrogel debido a que el polvo no es conveniente para la adsorción y dificulta los procesos a nivel industrial [35].

3.5.2.a. Gelificación iónica de red simple de alginato de sodio. Las perlas de alginato de sodio por medio de gelificación iónica de red simple han sido descritas por varios autores para la remoción de contaminantes emergentes de tipo antibióticos no betalactámicos (Ciprofloxacina, Tilosin, Levofloxacina), con artículos muy recientes encontrados desde el año 2016-2020.

El método de gelificación iónica de red simple de alginato de sodio inicia con la preparación de una solución de alginato de sodio (AS) del 1-2,5 % (w/v) con agua destilada a temperatura ambiente (22 °C-25 °C), se mantiene una agitación constante con ayuda de un agitador mecánico/magnético o ultrasonido, el ultimo se considera mejor ya que produce compuestos más homogéneos y porosos lo que favorece el proceso de adsorción.

Posteriormente se agrega el sólido a encapsular ya sea en peso neto (1 g) o en solución (0,1 mol/L) a la solución de AS y se agita hasta que la mezcla sea homogénea. En este punto varios sólidos han sido utilizados (Tabla 11.). Paralelamente se prepara una solución de cloruro de calcio (CaCl_2) del 1-2,2 % (w/v) y se mezcla hasta ser homogénea. Luego con una jeringa se debe dejar pasar gota a gota la solución de alginato-sólido a la solución de CaCl_2 , en algunos casos se reporta el uso de una bomba peristáltica adaptada para lograr mayor uniformidad en el flujo y por ende en el goteo. Finalmente, las perlas son secadas en horno.

El tamaño de las gotas define el tamaño de la esfera formada ya que el AS al entrar en contacto con el CaCl_2 se produce un entrecruzamiento de los iones Ca^{2+} y el alginato. De hecho, “la formación del gel se inicia en la interfase y se dirige hacia el interior a medida que la superficie se encuentra saturada de iones calcio, por ende, el contraión del alginato es desplazado por el catión divalente” [63].

Tabla 11.

Referencias bibliográficas asociadas a la encapsulación por gelificación iónica de alginato de sodio en Antibióticos no betalactámicos.

| Artículo | Año | Sólido | Máxima capacidad de adsorción (mg/g) | Parámetro | Rango (w/v) |
|---|------|----------------------------------|--------------------------------------|-------------------|-------------|
| Adsorptive Removal of Ciprofloxacin by Sodium Alginate/Graphene Oxide Composite Beads from Aqueous Solution [64] | 2016 | Oxido de grafeno | Ciprofloxacina 55,55 | CaCl_2 | 2.2 % |
| | | | | Alginato de sodio | 2.5 % |
| Sodium alginate/graphene oxide hydrogel beads as permeable reactive barrier material for the remediation of ciprofloxacin-contaminated groundwater [65] | 2018 | Oxido de grafeno | Ciprofloxacina 100 | CaCl_2 | 2 % |
| | | | | Alginato de sodio | 1 % |
| Removal of p-cresol and tylosin from water using a novel composite of alginate, recycled MnO_2 and activated carbon [66] | 2019 | MnO_2 y carbón activado | Tilosin 76,14 | CaCl_2 | 1 % |
| | | | | Alginato de sodio | 1 % |

Tabla 11. Continuación

| | | | | | |
|--|------|---|------------------------|-------------------|-----|
| Efficient adsorption of Levofloxacin from aqueous solution using calcium alginate/metal organic frameworks composite beads [67] | 2019 | UiO-66 (material con estructura organometálica) | Levofloxacin 86,43 | CaCl ₂ | 1% |
| | | | | Alginato de sodio | 2% |
| Removal of Ciprofloxacin with Aluminum-Pillared Kaolin Sodium Alginate Beads (CA-Al-KABs): Kinetics, Isotherms, and BBD Model [68] | 2020 | Caolinita | Ciprofloxacin 68,36 | CaCl ₂ | 1 % |
| | | | | Alginato de sodio | 2% |

Nota. Esta tabla representa la producción académica del método de gelificación iónica con parámetros de interés.

Se evidencia que varios autores tienen variación en las concentraciones del Alginato de sodio (AS) y del CaCl₂ (Tabla 11.), esta variación tiene cambios en el comportamiento de las perlas; en el caso de aumentar el SA, no se genera un mayor entrecruzamiento porque es necesario una mayor cantidad de iones divalentes para formar la estructura de caja de huevos, y en contraste se generará más cadenas poliméricas sueltas que van a permitir mayor ingreso de agua a las capsulas y con ello el debilitamiento del gel.

Por otro lado, los autores Yafei, Hu *et. al* en 2020 obtuvieron perlas de alginato de sodio, con una modificación del método anteriormente descrito, donde en la solución de CaCl₂ se agregó el sólido en una mezcla de 0,1 mol/L, luego se agregó gota a gota la solución de alginato de sodio y finalmente después de tener las esferas secas (24 h a 50 °C), se ponen en una solución de un agente reticulante: glutaraldehído (estabilizador químico) para luego ser lavadas y secadas a las mismas condiciones [69]. El agente reticulante aumenta la distancia entre las cadenas de alginato, sin embargo, representa un costo adicional y la diferencia no es significativa con respecto a los encapsulados que no tienen este agente, debido a que el alginato de sodio tiene gran estabilidad química, por lo tanto, los otros estudios reportados no lo utilizan.

Figura 16.

Diagrama del método de gelificación iónica de red simple de alginato de sodio.



Nota: La figura representa un esquema básico del paso a paso de la gelificación iónica en alginato de sodio. Tomado de: H. B. Quesada, et al. "Chitosan, alginate and other macromolecules as activated carbon immobilizing agents: A review on composite adsorbents for the removal of water contaminants." *International Journal of Biological Macromolecules*. Dic ,2020. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2020.08.118.

Teniendo en cuenta los artículos de la tabla 11., los autores concuerdan en el uso de las principales técnicas para la caracterización de los encapsulados. Para identificar la morfología superficial de cada material se utiliza la microscopía electrónica de barrido (SEM), evidenciando una superficie irregular con innumerables arrugas que aumentan el área superficial específica [68]. Para caracterizar los grupos funcionales presentes en la superficie antes y luego de la adsorción se utiliza el análisis por la espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR), una técnica que registra espectros (3408 cm^{-1} a 1032 cm^{-1}) asociados a los grupos funcionales.

Además, la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) se utiliza como técnica adecuada para estudiar los elementos de la superficie del encapsulado, se indica la existencia de carbón, oxígeno y elementos de calcio en la superficie con espectros de 284,5 a 288 eV [64]. Finalmente, para determinar la concentración del adsorbato (antibiótico) en la solución se hace un análisis colorimétrico a longitud de onda de absorbancia máxima (273 nm) con un espectrofotómetro.

El mecanismo de funcionamiento de los encapsulados de sólidos por gelificación iónica de red simple de alginato de sodio (complejo adsorbente) para remover antibióticos no betalactámicos (adsorbato) es mediante la adsorción. Los estudios previamente enunciados se ajustan a la isoterma de Langmuir como una forma de determinar la relación funcional entre adsorbente/adsorbato. La capacidad máxima de adsorción dada por el modelo de Langmuir es estimada en cada una de las referencias (Tabla 11). Los valores de RL en los estudios estuvieron dentro del rango (0-1), lo que indica un proceso buen proceso de adsorción reversible en condiciones experimentales.

Se utilizaron dos modelos cinéticos de adsorción de frecuente uso, siendo el modelo de pseudo-primer orden y el modelo de pseudo-segundo orden. El primero asume que la adsorción que dominó todo el proceso de tipo física mientras que el pseudo-segundo orden asume que la adsorción fue de tipo química. Se evidencia que, de todos los artículos de referencia del método de gelificación iónica de red simple, solo uno siguió el modelo de pseudo-primer orden [65] que paralelamente tuvo el valor más alto de capacidad de adsorción (100 mg/g) y el resto se ajustan mucho mejor al modelo pseudo-segundo orden.

La eficiencia de adsorción de las esferas de alginato de sodio de red simple se ve más o menos influenciada por el pH de operación con relación a las propiedades eléctricas (reacción de protonación) del tipo de contaminante. Sin embargo, en condiciones extremadamente acidas o básicas, los contaminantes no betalactámicos tienden a existir en formas ionizadas y no permiten la adsorción hacia el alginato por su imposibilidad de formar los puentes de hidrogeno [67].

Autores reportan su mayor adsorción a la condición de pH 7, teniendo la particularidad de estar influenciada por el gran tamaño de las moléculas, que reduce el impacto de la protonación en la adsorción y proporciona varias orientaciones moleculares posibles para interactuar con las perlas [65]. Así mismo, se ha reportado la mejor condición a pH de tipo ácido (3-4) cuando la superficie del encapsulado existe en forma aniónica generando una atracción electrostática que forma

complejos con el antibiótico [64], [68].

Otro de los factores evaluados en las diferentes investigaciones consultadas es la temperatura de reacción, la cual es uno de los factores claves que influyen en la velocidad de reacción. Es por eso, que se describe como un proceso endotérmico donde el aumento de la temperatura entre 15 a 35 °C favorece la adsorción, ya que aumentan la velocidad de difusión molecular y penetración en los espacios internos de los poros. Sin embargo, a temperaturas muy altas (<60 °C) se puede provocar la deformación de los sitios activos.

En cuanto a la dosis del adsorbente, todos los autores coinciden que si se aumenta considerablemente se refleja en una disminución gradual de la capacidad de adsorción de la esfera, ocasionando aumento en el número de sitios activos y de superficie específica total, por lo que habría demasiados sitios de adsorción expuestos y gran parte no alcanzarían la saturación. Lo anterior genera la disminución en la capacidad de adsorción por unidad de masa de adsorbente.

3.5.2.b. Gelificación de doble red de alginato de sodio modificado/grafeno. El método de gelificación de doble red ha sido propuesto muy recientemente a nivel investigativo, la literatura encontrada es del 2017-2020 para la remoción de contaminantes de tipo antibióticos no betalactámicos (Ciprofloxacina y tetraciclina). Los geles de doble red pueden mejorar considerablemente sus propiedades con respecto a la red simple. Está hecho de dos redes independientes y la combinación por reticulación iónica e interacciones no covalentes pueden deformar la red o los puntos de reticulación a lo largo de las cadenas del polímero, ocasionando mejor resistencia mecánica [70]. Particularmente se ha utilizado grafeno como sólido del encapsulado con modificaciones químicas para obtener una estructura porosa con más sitios activos y más grupos funcionales para lograr un proceso de adsorción favorable.

El hidrogel de doble red tiene un mayor contenido de grupos hidroxilo y mayor contenido de grupos carboxilo con mayor grado de oxidación. Para antibióticos, se evidencia que los enlaces de hidrogeno tienen mayor influencia en la adsorción que los grupos carboxilo. El método de gelificación de doble red de alginato modificado/ grafeno inicialmente consiste en preparar una solución de alginato de sodio (1g) y agregar a una dispersión del sólido óxido de grafeno (2mg/ml -4 mg/ml) en 100 ml hasta lograr una mezcla homogénea. Al tener dicha solución, los autores (Tabla 12.) han experimentado agregar cantidades de PVA (abundante -OH) o TETA (reticulante

con grupos carboxilo que incorpora grupos amino en la superficie) para modificar el hidrogel y mejorar la capacidad de adsorción de antibióticos.

Luego la mezcla se vierte gota a gota con ayuda de una bomba peristáltica en 200 ml de una solución de CaCl₂ (1% -5 %) con agitación magnética. Para lograr la doble red, el experimento que agrega PVA coloca 2 mg/ml de una solución de ácido ascórbico (reductor de GO) y se calienta en un baño de agua a 85 °C por 12 h [71], en cambio el otro solo necesita el reactivo multifuncional TETA para simplificar el proceso de preparación y se hace un baño a 95°C por 6 h [70].

Tabla 12.

Referencias bibliográficas asociadas a la encapsulación por gelificación de doble red de alginato/grafeno en Antibióticos no betalactámicos.

| Artículo | Año | Máxima capacidad de adsorción (mg/g) | Parámetro | Rango (w/v) |
|---|------|--------------------------------------|-------------------|-------------|
| Enhanced adsorption removal of antibiotics from aqueous solutions by modified alginate/graphene double network porous hidrogel [71] | 2017 | Ciprofloxacina 344.83 | Alginato de sodio | 1 % |
| | | | CaCl ₂ | 1 % |
| | | Tetraciclina 290.70 | PVA | 20 % |
| | | | Ácido ascórbico | 0,2% |
| Amino-functionalized alginate/graphene double-network hidrogel beads for emerging contaminant removal from aqueous solution [70] | 2020 | Ciprofloxacina 301.06 | Alginato de sodio | 2% |
| | | | CaCl ₂ | 5 % |
| | | | TETA | 0,08 % |

Nota. Esta tabla representa la producción académica del método de gelificación de doble red de alginato/óxido de grafeno modificado.

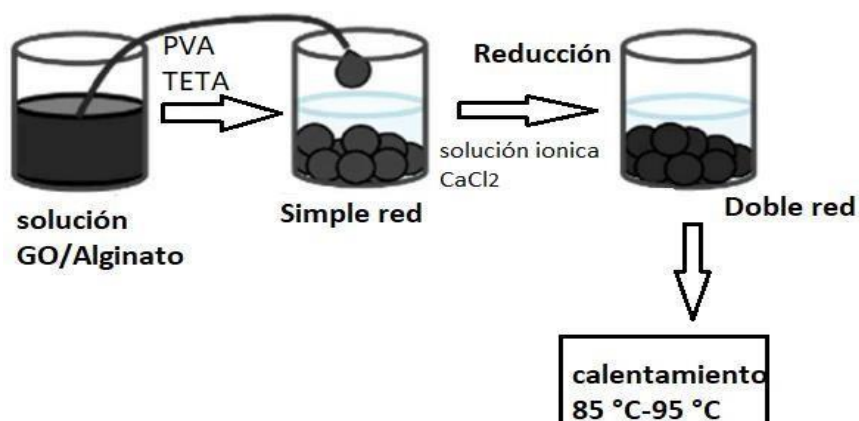
Teniendo en cuenta los artículos de la tabla 12. las técnicas de caracterización utilizadas para las perlas de doble red son la microscopía electrónica de barrido (SEM) donde se puede ver que hay estructuras en forma de pétalos, de hecho, se sabe que el óxido de grafeno tiene una estructura de hoja. Entonces la formación de los pétalos puede generarse a partir del proceso de autoensamblaje de láminas de grafeno. Los grupos funcionales se determinaron por picos espectrales usando

espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y un espectrofotómetro UV-Vis a longitud 270 nm para medir la concentración del adsorbato.

En uno de los experimentos se hizo un análisis termogravimétrico de alta resolución (TGA) y un análisis térmico diferencial (DTA), calentando aproximadamente 10 mg de muestras en una atmósfera de nitrógeno. Se obtuvieron curvas TGA y DTA donde de 50 °C a 200 °C, el encapsulado perdió aproximadamente el 7% de su peso por la pérdida de agua adsorbida en la superficie; de 200 °C a 500°C hay una pérdida del 27 % del peso debido a la descomposición del alginato [70].

Figura 17.

Diagrama del método de gelificación de doble red.



Nota. La figura representa un esquema básico del paso a paso de la gelificación de doble red de alginato /óxido de grafeno. Tomado de: Y, Zhuang. et al."Alginate/graphene double-network nanocomposite hydrogel beads with low-swelling, enhanced mechanical properties, and enhanced adsorption capacity." Journal of Materials Chemistry. A, Materials for Energy and Sustainability. 2016, DOI: 10.1039/C6TA02738E.

Todos los estudios de esta metodología (tabla 12.) se ajustan mejor a la isoterma de Langmuir. La capacidad máxima de adsorción dada por este modelo es estimada en cada una de las referencias

y los valores de RL en los estudios estuvieron dentro del rango (0-1), lo que indica un proceso buen proceso de adsorción reversible en condiciones experimentales.

Los artículos de referencia del método de gelificación de doble red describen el proceso de adsorción de forma más adecuada por pseudo-segundo orden para la ciprofloxacina y tetraciclina.

En cuanto al pH, este puede influir en el tipo de carga y funcionamiento de los antibióticos. De hecho, se evidencia que al aumentar el pH hay una reducción en la capacidad de absorción, ya que tanto la ciprofloxacina como la tetraciclina cambian su carga positiva a negativa y generan un cambio de interacción electrostática (repulsión) entre adsorbente-adsorbato. Adicionalmente a pH muy ácidos tampoco es favorable porque al haber mayor H^+ la superficie del adsorbente se carga positivamente generando repulsión del antibiótico.

352.c. Gelificación de triple red de nanotubos de carbono/grafeno con alginato de sodio. El método de gelificación de triple red fue encontrado solamente en un estudio del año 2020 para la remoción de contaminantes de tipo antibióticos no betalactámicos (Ciprofloxacina).

Adsorbentes convencionales, así como varios geles de biopolímeros tienen bajos rendimientos de adsorción y de sus propiedades mecánicas. Por ende, “con la ayuda de peróxido de hidrogeno y L-cisteína (L-cys) se buscan compuestos de triple red que pueden explotar su estructura tridimensional, aumentando el espacio y generando más poros y sitios activos” [72].

Previamente se debe preparar 1 g de nanotubos de carbono (CNT) con peróxido de hidrogeno (100 ml al 30 %) para su activación. A esa solución se agrega 2 g de óxido de grafeno (GO) y se agitan bajo ultrasonido por 6 h.

El método consiste en preparar una solución de 6 g de alginato de sodio donde se agrega la solución de los sólidos previamente realizada hasta un volumen de 250 mL bajo agitación mecánica a 850 rpm por 18 h. Al tener la mezcla, se gotea con ayuda de una bomba peristáltica en una solución al 1% de $CaCl_2$, de esta forma se van formando las perlas y se dejan por 18 h para darle estabilidad. Hasta este momento se ha formado una doble red, posteriormente se lavan las perlas con agua desionizada y se agrega 2 g de L-cys con el objetivo de reducir parcialmente el GO y lograr que

forme una estructura de red por la lenta reducción, adicionalmente, se mantienen grupos funcionales reactivos en la superficie del GO para la adsorción de antibióticos no betalactámicos.

Tabla 13.

Referencias bibliográficas asociadas a la encapsulación por gelificación de triple red de nanotubos de carbono/grafeno con alginato de sodio.

| Artículo | Año | Sólido | Máxima capacidad de adsorción (mg/g) | Parámetro | Rango (w/v) |
|--|------|----------|--------------------------------------|-------------------|-------------|
| Enhanced adsorption for the removal of antibiotics by carbon nanotubes/graphene oxide/sodium alginate triple-network nanocomposite hydrogels in aqueous solutions [72] | 2020 | CNT y GO | Ciprofloxacina 181 | Alginato de sodio | 2,4 % |
| | | | | CaCl ₂ | 1 % |
| | | | | L-cys | 2 % |

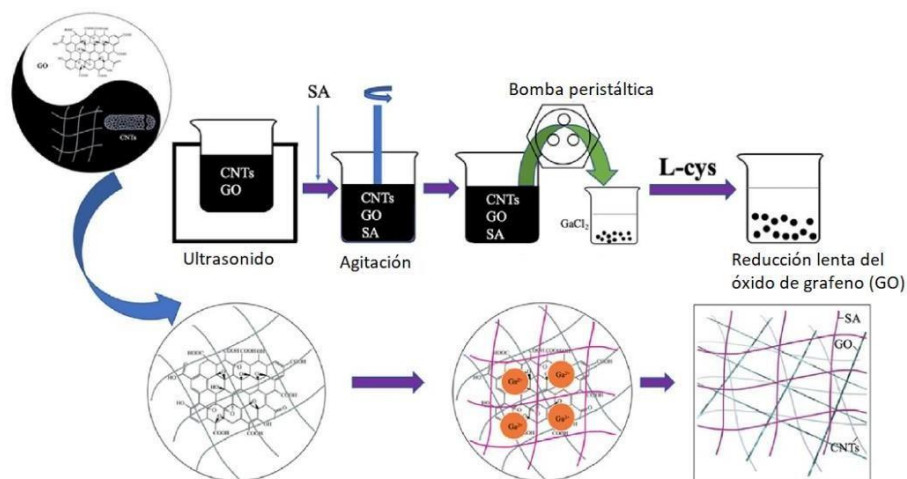
Nota. Esta tabla representa la producción académica del método de gelificación de triple red de nanotubos de carbono/grafeno con alginato de sodio.

Con base al artículo de referencia (tabla 13.), en la caracterización de las perlas compuestas de triple red se utiliza la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM), “donde se evidencia la presencia de más pliegues y poros que indican que más grupos funcionales y más sitios de adsorción existen en la superficie, mostrando que se logró una estructura de red triple y que L-cys formó una red que comprende GO”[72]. Para confirmar los grupos funcionales orgánicos en el encapsulado se usa la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). Adicionalmente se hizo un análisis termogravimétrico de alta resolución (TGA), calentando aproximadamente 10 mg de muestras en una atmósfera de nitrógeno. Se obtuvieron curvas donde de 110 °C a 220 °C, el encapsulado perdió su peso por la pérdida de agua unida en la superficie; de 220 °C a 800°C el peso se pierde por la descomposición del alginato. Luego de los 800 °C, los nanomateriales de carbono muestran pirólisis aparente.

A continuación, se evidencia gráficamente dicho método.

Figura 18.

Diagrama del método de gelificación de triple red.



Nota. La figura representa un esquema básico del paso a paso de la gelificación de triple red de nanotubos de carbono/grafeno con alginato de sodio. Tomado de: J, Ma. et al. "Enhanced adsorption for the removal of antibiotics by carbon nanotubes/graphene oxide/sodium alginate triple-network nanocomposite hydrogels in aqueous solutions." *Chemosphere* (Oxford). Mar, 2020, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.125188.

En este estudio (Tabla 13.) se ajusta mejor a la isoterma de Langmuir como una forma de determinar la relación funcional entre adsorbente/adsorbato. La capacidad máxima de adsorción dada por este modelo es estimada en cada una de las referencias y los valores de RL en los estudios estuvieron dentro del rango (0-1), lo que indica un proceso buen proceso de adsorción reversible en condiciones experimentales.

El proceso de adsorción es ajustado por cuatro modelos: pseudo primer orden, pseudo segundo orden, modelo de Webber-Morris y el modelo de Boyd. Sin embargo, los modelos de pseudo primer y segundo orden tienen coeficientes de ajuste mayores (R^2), siendo predominante el de pseudo segundo orden porque el proceso de adsorción no es de reacción de una sola molécula. Cabe resaltar que la difusión intra-partícula modelado por Webber-Morris es importante para la

cinética de adsorción de estas perlas por su estructura interna multi red. Finalmente, el proceso concluye una adsorción tanto por fisisorción como por quimisorción.

La investigación se ajusta al modelo Langmuir-Freundlich (LF) por la complejidad del contaminante y del adsorbente, evidenciando que la presencia de GO y L-cys que mejora la heterogeneidad de la superficie donde ocurren interacciones entre los adsorbatos. Inicialmente exhibe adsorción de una sola capa y luego muestra un comportamiento multicapa; Este modelo se aproxima a un comportamiento real de un proceso de adsorción, sin embargo, se indica se aclara que este hidrogel tiene menos grupos carboxilo por la reducción de GO por L-cys ocasionando menores sitios de unión en el tiempo.

La capacidad de adsorción del hidrogel disminuyó al aumentar la temperatura de 15 °C a 35°C. De hecho, a 15 °C demostró una buena adsorción, por lo que es viable para tratar aguas residuales donde las temperaturas son relativamente bajas y no se generarían sobrecostos energéticos. No obstante, se vio fuertemente afectada al aumentar a los 35 °C.

El pH influye en la eficiencia de adsorción, particularmente en ambientes débilmente ácidos a ambientes neutros, el hidrogel exhibe un mejor rendimiento de adsorción ya que en ambiente débilmente ácido el hidrogel exhibe buena electricidad negativa y la molécula de ciprofloxacina puede ser desprotonada por el hidrogel. En cambio, al tener condiciones alcalinas es difícil la desprotonación del antibiótico.

3.5.3. Método de precipitación por goteo de Chitosan (CH).

El chitosan se caracteriza por su abundancia en la naturaleza, no toxicidad, biodegradabilidad y propiedades químicas y físicas particulares que lo posicionan en múltiples aplicaciones ya que a partir de este se forman fácilmente geles, membranas, nanofibras, entre otros. En tratamiento de aguas tiene gran potencial por la presencia de grupos hidroxilo, amino o NH_3^+ y la flexibilidad en sus cadenas [35].

La forma que más se utiliza el CH son las perlas de hidrogel, ya que el polvo tiene una estructura cristalizada que limita la adsorción en la región amorfa de los cristales, por lo tanto, con este

método se da la expansión de las cadenas del polímero disminuyendo cristalinidad y mejorando el paso a los sitios activos internos [35].

Este método de precipitación por goteo de Chitosan (CH) ha sido propuesto muy recientemente a nivel investigativo, la literatura encontrada es del 2018-2021 para la remoción de contaminantes de tipo antibióticos no betalactámicos (Ciprofloxacina y tetraciclina). Inicialmente se disuelve de 1 a 4 g de CH en un ácido orgánico, comúnmente se utiliza ácido acético glacial al 2 % v/v y se pone bajo agitación mecánica o de ultrasonido durante un lapso variable (0,5, 12 o 24 h) con el fin de remover las burbujas de aire de la solución y formar una solución de CH estable.

Posteriormente a la solución de chitosan se agrega el sólido a encapsular (Tabla 14.) en peso (1-5 g) para mejorar la adsorción y se agita hasta que esté completamente diluido. La suspensión preparada es introducida gota a gota con ayuda de una jeringa e incluso utilizando una bomba peristáltica a una solución coagulante de NaOH para formar las perlas compuestas con un diámetro específico de aproximadamente 2 -4 mm generadas por la precipitación del CH. Cuando se tienen las perlas, se lavan con agua desionizada hasta alcanzar un pH de 7.5-8.5. El secado de las perlas mediante un horno o liofilización, el ultimo garantiza la superficie de poros y una forma esférica uniforme.

Tabla 14.

Referencias bibliográficas asociadas a la encapsulación por precipitación por goteo de chitosan en Antibióticos no betalactámicos.

| Artículo | Año | Sólido | Máxima capacidad de adsorción (mg/g) | Parámetro | Rango (w/v) |
|---|------|---|--------------------------------------|-------------------|-------------|
| Enhancement of ciprofloxacin sorption on chitosan/biochar hydrogel beads [73] | 2018 | Biochar (proveniente de semillas de pomelo) | Ciprofloxacina 82,05 | Chitosan | 1,7 % |
| | | | | Coagulante (NaOH) | 2,5 % |

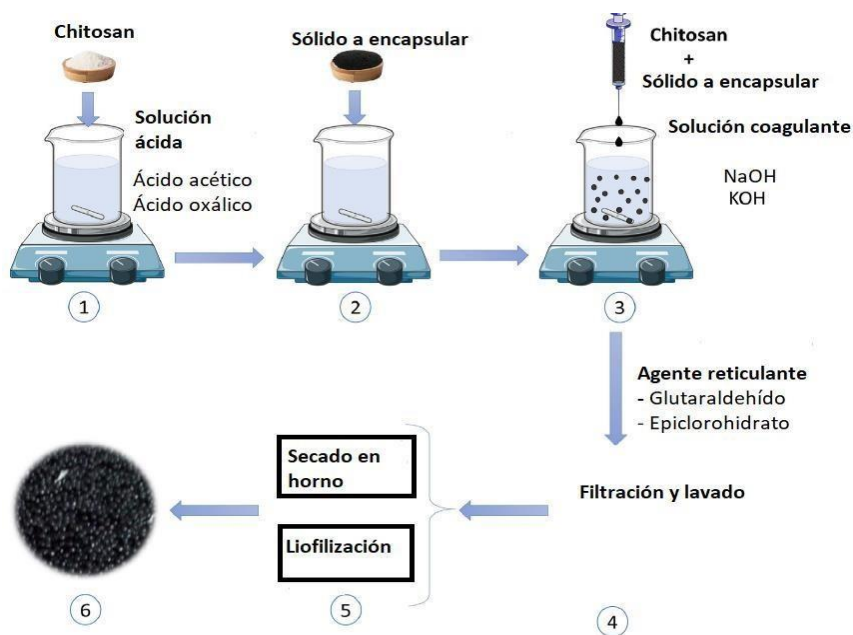
Tabla 14. Continuación

| | | | | | |
|---|------|-------------------------------------|--------------------|-------------------|-------|
| Adsorptive removal of tetracycline and amoxicillin from aqueous solution by leached carbon black waste and chitosan-carbon composite beads [74] | 2021 | Residuos de carbón lixiviado (LCBW) | Tetraciclina 39 | Chitosan | 2,1 % |
| | | | | Coagulante (NaOH) | 4 % |

Nota. Esta tabla representa la producción académica del método de precipitación por goteo de Chitosan con parámetros de interés.

Figura 19.

Diagrama del método de precipitación por goteo de Chitosan.



Nota: La figura representa un esquema básico del paso a paso de la precipitación por goteo en Chitosan. Tomado de: H. B, Quesada, et al. "Chitosan, alginate and other macromolecules as activated carbon immobilizing agents: A review on composite adsorbents for the removal of water contaminants." International Journal of Biological Macromolecules. Dic ,2020. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2020.08.118.

Las perlas de CH son inestables en soluciones con pH bajo (<4) ocasionado por la protonación de la amina que hace que las cadenas con carga positiva sufran repulsión electrostática y con ello el solvente se hincha y no funciona su aplicación. Por lo tanto, se evidencia en algunos estudios [75], [76] que para la remoción de otros contaminantes que requieran estar en pH bajos, se agrega un agente reticulante como el glutaraldehído (grupos aldehídos que reaccionan con la amina primaria del quitosano) o epíclorohidrato (tiene anillos de epóxido que sufren reacción de condensación con los grupos hidroxilo del biopolímero) para hacer encapsulados con mayor estabilidad y capacidad de adsorción. Ambos agentes son de reticulación covalente irreversible por lo que alcanzan la estabilidad en cualquier condición de pH [35].

Teniendo en cuenta los artículos de la tabla 14., los autores concuerdan con algunas técnicas de caracterización de los encapsulados de quitosano, entre esas la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) con una región de fuerte absorción entre 800 y 1200 cm^{-1} que evidencia la característica de la estructura del sacárido del quitosano; El análisis de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) evidencia la presencia de alto contenido de carbono en la superficie.

Para la investigación que tiene como sólido el LCBW, se evidencia el cambio de la morfología del biocarbón a través microscopía electrónica de barrido (SEM), “mostrando muchos poros diminutos y finos en la superficie del encapsulado que demostraron que la modificación con quitosano cambió la estructura del biocarbón”[73].

Los estudios previamente enunciados (Tabla 14.) se ajustan principalmente a la isoterma de Langmuir. La capacidad máxima de adsorción dada por este modelo es estimada en cada una de las referencias y los valores de RL estuvieron dentro del rango (0-1), lo que indica un buen proceso de adsorción reversible en condiciones experimentales.

De los artículos de referencia del método de precipitación por goteo, el del año 2018 siguió el modelo de pseudo-segundo orden para la adsorción de ciprofloxacina y el del año 2021 siguió principalmente el modelo de pseudo-primer orden para la tetraciclina. Según se reporta en uno de los estudios, “la eliminación de la ciprofloxacina requiere de un mecanismo mixto que incluye

interacción donador-aceptor de electrones π - π , enlace de hidrogeno e interacción hidrofóbica” [73].

En cuanto al efecto del pH, la adsorción se mantiene casi constante entre 3 y 10, sin embargo, se encontró que a un pH más restringido (3 a 7) es óptimo, ya que la superficie del adsorbente está cargada negativamente y puede maximizar la interacción electrostática entre el contaminante-adsorbente. A condiciones alcalinas hay una repulsión electrostática entre adsorbente- adsorbato [74].

Particularmente en este método la tasa de adsorción es casi independiente de la temperatura, con cambios insignificantes. Sin embargo, las perlas tienen dos pasos de degradación, el primero a temperaturas alrededor de 100 °C donde se vaporiza el agua y la segunda esta entre 254 °C y 300 °C donde se produce la degradación del chitosan que resulta en la pérdida del 49 % del peso del encapsulado. Temperaturas >300 °C la degradación se vuelve más lenta [74].

3.6. Conclusiones

Para concluir toda la data expuesta anteriormente, asociada a los dos métodos de encapsulados, uno de ellos con tres procedimientos diferentes que han sido identificados en la literatura para la remoción de contaminantes emergentes de tipo antibióticos no betalactámicas en aguas, se evidencia que cada uno de los encapsulados presenta una particularidad en el desarrollo del método con ventajas y desventajas para alcanzar una mejor capacidad de adsorción.

Claramente el método que ha tenido mayor interés e investigación ha sido el de gelificación iónica de red simple de alginatos, de hecho, este método fue el punto de partida de la investigación ya que en la Pontificia universidad Javeriana se han venido desarrollando varias investigaciones al respecto para la remoción de una gran gama de contaminantes. Sin embargo, al lograr identificar nuevos métodos de encapsulamiento se busca aportar de manera significativa a la investigación local e incentivar a futuros investigadores a la experimentación de estos encapsulados existentes, que actualmente son más conocidos en otros continentes y son una alternativa viable en el desarrollo de estrategias eficientes para el tratamiento de aguas.

4. SELECCIÓN DEL MÉTODO PARA REMOVER LA CIPROFLOXACINA

Una vez identificados los métodos de encapsulamiento para la remoción de contaminantes emergentes asociados a antibióticos no betalactámicos, se escoge el antibiótico “ciprofloxacina” ya que es el compuesto que tiene mayor investigación en la literatura para dichos métodos de encapsulamiento. Para la selección del método más adecuado inicialmente se expone el efecto del pH y el efecto de la fuerza iónica en todos los métodos y se procede a hacer una primera selección con base a las materias primas asociadas a la encapsulación de los métodos. En este punto, se ha escogido un solo método con dos posibles procedimientos de los cuales se comparan más variables (sólidos adsorbentes, tiempo de equilibrio, capacidad de adsorción, eficiencia de remoción y capacidad de hinchamiento del encapsulado). A partir de lo anterior, se escoge el método más adecuado.

4.1. La ciprofloxacina

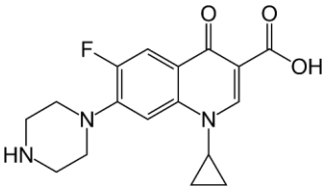
La ciprofloxacina es un antibiótico de amplio espectro que pertenece a la familia de las fluoroquinolonas, siendo considerado una molécula orgánica con tres grupos amina, un grupo carboxílico y una cetona. Se caracteriza por su poca biodegradabilidad.

Se utiliza para infecciones ocasionadas por bacterias, principalmente para el manejo de infecciones del tracto gastrointestinal, a nivel respiratorio y del tracto urinario, siendo administrado vía oral (comprimidos), parenteral (viales y ampollas) e incluso vía oftálmica y ótica. Su mecanismo de acción consiste en inhibir su reproducción.

Como se dijo en el capítulo 2, la ciprofloxacina es un contaminante que se ha encontrado con gran presencia en las PTAR con origen principalmente de tipo hospitalario y del sector farmacéutico. Los antibióticos en el medio pueden provocar efectos negativos a la vida acuática y a la salud humana, tal como se enunció en el capítulo 1.

A continuación, se evidencian ciertas características fisicoquímicas del compuesto.

Tabla 15.*Propiedades fisicoquímicas de la ciprofloxacina.*

| | |
|-------------------------|--|
| Estructura |  |
| Nombre IUPAC | Ácido 1-ciclopropil-6-fluoro-4-oxo-7-(piperazin-1-il)-quinolin-3-carboxílico |
| Formula empírica | C ₁₇ H ₁₈ FN ₃ O ₃ |
| Peso molecular | 331.341 g/mol |
| Color | A la luz polvo cristalino débilmente amarillo |
| Punto de fusión | 255-257 °C |
| Solubilidad | Insoluble en etanol, soluble en HCl, soluble en agua |
| PKa | pKa = 6.09 (ácido carboxílico); pKa = 8.74 (nitrógeno de la piperazina) |

Nota. Esta tabla muestra los valores de las principales propiedades fisicoquímicas de la sustancia.

4.2. Condición de la muestra: Ciprofloxacina

Para llevar a cabo el desarrollo de la técnica de encapsulamiento para el tratamiento de antibióticos como la ciprofloxacina, a nivel experimental los autores hacen uso de aguas sintéticas para evidenciar el comportamiento y estabilidad de la molécula individual. En la práctica usual de la experimentación, se indica que en primer lugar se hace uso de aguas sintéticas puesto que a partir de los resultados se puede establecer una efectividad del encapsulado. Las concentraciones oscilan entre (50-100 mg/L).

Cabe considerar que la propuesta del uso de estos encapsulados busca satisfacer la necesidad posterior a los tratamientos realizados en las PTAR, es decir cuando la cantidad de contaminantes es reducida en gran medida. ya que hacen parte de un tratamiento terciario.

4.3. Variables que influyen en los encapsulados para remover la ciprofloxacina

4.3.1. Efecto del pH

La ciprofloxacina “existe en tres tipos de carga en solución: Forma catiónica CPX⁺(con un grupo amina protonado en soluciones con valores de pH por debajo de 5,9, forma aniónica CPX⁻ (con un grupo carboxílico desprotonado en soluciones con valores de pH superiores a 8,89 y una forma zwitteriónica (mezcla de las formas catiónica y aniónica)”[64].

Como se especificó en cada método del capítulo 3, la adsorción de la ciprofloxacina tiene efecto en la condición de pH establecida. Todos los métodos reportan mayor capacidad de adsorción en condiciones acidas a neutras (pH: 3- 7), indicando la mejor condición para la adsorción cuando la CPX está en forma catiónica y zwitteriónica. Además, este pH es favorable para los encapsulados porque su superficie tiene carga negativa que genera una atracción electrostática. P. Zhao *et. al* aseguran que cuando la CPX está en forma zwitteriónica, puede proveer más sitios hidrofóbicos que incrementan las interacciones entre el encapsulado y la CPX, además de que un gran número de grupos funcionales y poros en la superficie del gel están involucrados en interacciones que influyen en el proceso de adsorción [65].

Finalmente, el pH se considera una variable indispensable en los métodos, pero no es discriminante a la selección del método por sus valores constantes reportados.

4.3.2. Efecto de la fuerza iónica

Se considera una variable de interés por ser una medida de la presencia de iones. En ambientes acuáticos como aguas residuales existen gran cantidad de sales diferentes que consecuentemente afectan los procesos de adsorción.

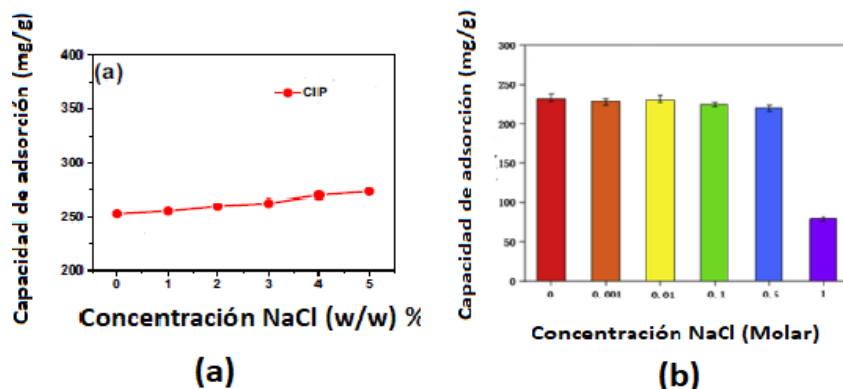
Y.Hu *et al.* en 2020 propusieron el método de gelificación iónica con el procedimiento de red simple de alginato de sodio, donde se evaluó la presencia de aniones y cationes de sales en el medio y se demostró que la capacidad de adsorción se inhibe considerablemente con la presencia principalmente de cationes (K⁺, Na⁺, Mg²⁺) [68]. Sin embargo en otra investigación de este mismo procedimiento en 2020, P.Zhao *et al* determinan que el ion monovalente positivo (Na⁺) principalmente de la sal Na₂SO₄ a concentraciones de 0,01 a 0,05 M pueden promover la adsorción

de la CPX por los encapsulados de alginato de sodio, debido a que la solubilidad de la CPX en agua decrece y es más fácil que se una a la superficie del encapsulado [65].

En la gelificación de doble red con alginato de sodio se evalúa la influencia de la fuerza iónica por la presencia de NaCl en el medio acuoso, ha sido expuesto por Y. Zhuang *et al* (a) con la adición de PVA y ácido ascórbico para la formación de la red doble y Y. Sun *et al* (b) con la adición de TETA.

Figura 20.

Efecto de la fuerza iónica en el método de gelificación de doble red de alginato de sodio modificado.



Nota. Muestra el efecto del NaCl en el medio acuoso y su influencia en la capacidad de adsorción del encapsulado de gelificación de doble red.

Las perlas del primer experimento se favorecen a medida que aumenta la concentración de NaCl hasta 5 % (w/w) equivalente a 1,7 M, debido al intercambio iónico entre Ca^{2+} en las perlas y Na^{+} en la solución que ayuda a las perlas a abrir más canales a los contaminantes [72], por el contrario, las perlas con grupos amino (b) disminuyen su capacidad de adsorción hasta un 75 % al tener una concentración de 1 M en el medio, esto debido al cambio de presión osmótica que afecta la capacidad de hinchamiento del gel disminuyendo del 326 % al 124 % [71].

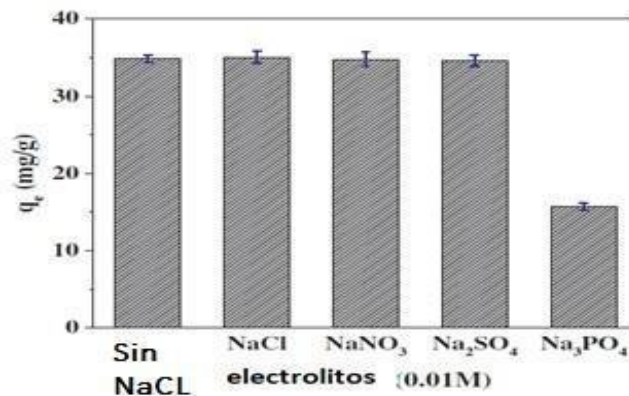
En la gelificación de triple red con alginato de sodio propuesto por J. Ma *et al*, evaluaron al NaCl para mirar el efecto de la fuerza iónica y consecuentemente afirman que la presencia de esta sal

inhibe en gran proporción la adsorción de la CPX. Por lo que los autores afirman que dichos encapsulados se limitan al uso en agua dulce donde la concentración de iones es mucho menor [72].

Los autores M. Z. Afzal *et al* investigaron el efecto de la fuerza iónica en el método de precipitación por goteo de Chitosan con la presencia de diferentes electrolitos en una concentración de 0,01 M.

Figura 21.

Efecto de la fuerza iónica en el método de precipitación por goteo de Chitosan



Nota. Muestra el efecto de los diferentes electrolitos en el medio acuoso y su influencia en la capacidad de adsorción del encapsulado de Chitosan.

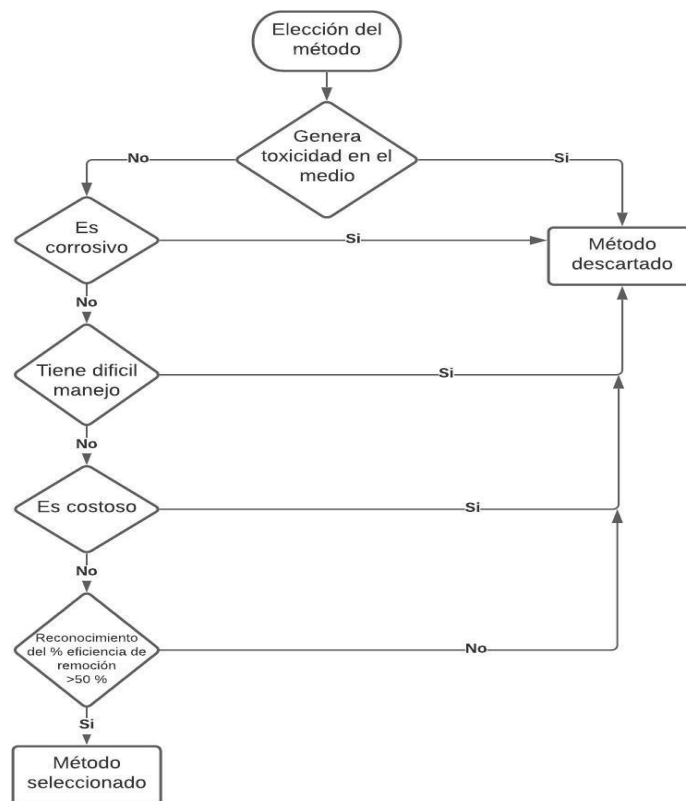
Se evidencia que no existe diferencia significativa en los primeros tres electrolitos (NaCl, NaNO₃, Na₂SO₄) pero se evidencia que la capacidad de adsorción disminuye considerablemente de 34,9 mg/g a 15,78 mg/g con la presencia de Na₃PO₄ (Figura 21.), debido a que esta sal aumenta considerablemente el pH del medio acuoso hacia la alcalinidad y como se dijo anteriormente la adsorción de las perlas disminuye. Así mismo, se evaluaron concentraciones superiores a 0,1 M y se advierte cambios significativos en la capacidad de adsorción con la presencia de todas las sales, con disminución hasta del 24,6 % a 1,0 M [74].

4.3.3. Materias primas asociadas a la encapsulación

Teniendo en cuenta las materias primas asociadas a la encapsulación de cada método, se realiza una matriz de selección teniendo en cuenta la toxicidad, corrosión, dificultad de manejo, costo y % eficiencia de remoción como los criterios relevantes a la hora de seleccionar la viabilidad de aplicación de los métodos.

Figura 22.

Matriz de selección del método adecuado de encapsulación.



Nota. Representa el esquema de decisión para considerar o no un método de encapsulamiento.

Tabla 16.

Criterios para la viabilidad de la utilización de materias primas en los métodos de encapsulamiento.

| Método | Materia prima | Toxicidad en el medio | Corrosión | Dificultad de manejo | Costo | % Eficiencia de remoción > 50 % |
|-------------------------------------|--|------------------------------|------------------|-----------------------------|--------------|---|
| Gelificación de red simple | Alginato de sodio /CaCl₂ | No | No | No | No | Si |
| Gelificación de red doble | Alginato de sodio /CaCl₂/PVA/Acido ascórbico | No | No | No | No | Si |
| Gelificación de red doble | Alginato de sodio /CaCl ₂ / TETA | Si | Si | Si | Si | Si |
| Gelificación de red triple | Alginato de sodio /CaCl ₂ / L-cisteína | No | No | No | Si | Si |
| Precipitación por goteo de Chitosan | Chitosan / CH ₃ COOH/ NaOH | Si | Si | No | Si | Si |

Nota. En la anterior tabla se puede observar que dos procedimientos del método de gelificación iónica cumplen con todos los criterios de decisión en la matriz de selección.

Se descarta el método de precipitación por goteo de chitosan debido a la influencia de toxicidad y corrosión que puede llegar a causar el NaOH, así como el costo del chitosan. Adicionalmente la gelificación de triple red del método de gelificación de alginato de sodio se descarta de la matriz de selección principalmente por el costo de la L-cisteína. Así mismo, una de las formas de aplicación de la gelificación de doble red no se considera viable por el uso de la Trietilentetramina (TETA), una materia prima con dificultades de manejo, toxica y corrosiva, además de ser costosa en comparación con las otras materias primas.

Dentro del método de gelificación de alginato de sodio, la gelificación de red simple y de red doble son los que cumplen con los criterios de selección para escoger un método adecuado de remoción de CPX. A continuación, se evalúan otras variables de interés.

4.3.4. Sólidos adsorbentes en los encapsulados

La base del encapsulamiento se fundamenta en la necesidad de un sólido activo “adsorbente” que tiene propiedades asociadas a la capacidad de retener sobre su superficie un contaminante. Al encapsular el sólido, se mejoran las propiedades de este y se facilita su manejo en tratamiento de aguas. A partir de la selección anteriormente realizada, se distinguen los sólidos reportados por las referencias bibliográficas asociadas a estos dos procedimientos de gelificación de alginato de sodio.

Tabla 17.

Sólidos adsorbentes de los encapsulados seleccionados.

| Sólido | Ventajas | Desventajas |
|--|---|---|
| Oxido de grafeno | <ul style="list-style-type: none"> - Excelente dispersabilidad en soluciones acuosas. - Gran superficie específica - Existen muchas funcionalidades químicas en las hojas GO como grupos hidroxilo, epoxi y carboxilo. - Requiere de pequeñas cantidades para lograr alta adsorción | <ul style="list-style-type: none"> - Nano-tóxico - Costo |
| Caolínita (Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄) | <ul style="list-style-type: none"> - Disponibilidad - Bajo costo | <ul style="list-style-type: none"> - Menor capacidad de adsorción - Escasos estudios sobre la remoción de antibióticos. |

Nota. Muestra las ventajas y desventajas de los dos sólidos que se reportan en las referencias bibliográficas asociados a la gelificación de red simple y de red doble de alginato de sodio.

Con base a la revisión teórica de los encapsulados por gelificación de red simple y de red doble de alginato de sodio, el óxido de grafeno es el sólido más utilizado que ha sido encapsulado para la remoción de la ciprofloxacina. Como se evidencia en la tabla 16. el óxido de grafeno (GO) presenta excelentes ventajas para lograr una alta adsorción, aunque dentro de sus desventajas se encuentra el costo y la nanotoxicidad, la implementación de los encapsulados se ve favorecida porque con una pequeña cantidad del compuesto (2mg/ml) se puede lograr muy buena eficiencia y al encapsular el compuesto con alginato de sodio, el recubrimiento evita que este se disperse en el medio acuoso y genere toxicidad.

Las ventajas de la caolinita son muy favorables principalmente por su costo, sin embargo, su capacidad de adsorción es reducida en comparación al GO. Este sólido se encapsulo mediante la gelificación de red simple [68] pero se descarta por la limitación en la producción académica encontrada sobre la gelificación de red simple y de red doble de alginato de sodio para remover el antibiótico ciprofloxacina.

4.3.5. *Tiempo de equilibrio*

La cantidad de CPX adsorbida aumenta con el incremento de tiempo de contacto hasta el equilibrio. La gelificación de red simple (Alginato de sodio /CaCl₂) tiene un tiempo equilibrio de 48 horas por encima de la gelificación de red doble (Alginato de sodio /CaCl₂/PVA/Acido ascórbico), lo cual muestra una evidente ventaja en la aplicación del segundo procedimiento de gelificación iónica de alginato (tabla 18.)

Tabla 18.

Tiempo de equilibrio.

| Método | Tiempo (h) |
|---|-------------------|
| Gelificación de red simple (Alginato de sodio /CaCl ₂) | 72 |
| Gelificación de red doble (Alginato de sodio /CaCl ₂ /PV A/Acido ascórbico) | 24 |

Nota. Resultados de tiempo de equilibrio (máxima adsorción) de dos tipos de encapsulados de gelificación iónica de alginato de sodio.

4.3.6. Capacidad de adsorción y eficiencia de remoción

Algunas de las referencias bibliográficas asociadas a los métodos no especificaban la eficiencia de la remoción de la CPX, sin embargo, se pudo calcular a partir de la *ecuación 5*, que se define como la diferencia de la concentración inicial de la CPX y la concentración en equilibrio sobre la concentración inicial, matemáticamente se expresa así:

Ecuación 5.

Eficiencia de la remoción.

$$\eta = \frac{C_0 - C_e}{C_0} * 100$$

El método de gelificación de red doble de alginato de sodio con PVA y ácido ascórbico es un 26 % superior en su eficiencia con respecto al de simple red. Así mismo presenta una capacidad máxima de adsorción en su superficie por encima en un 245 % (Tabla 19.). Con lo anterior, se evidencia la mayor viabilidad de aplicación del procedimiento de gelificación de red doble de alginato de sodio.

Tabla 19.

Capacidad de adsorción y eficiencia de remoción de los encapsulados seleccionados.

| Método | Máxima capacidad de adsorción (mg/g) | %Eficiencia de remoción |
|--|--------------------------------------|-------------------------|
| Gelificación de red simple (Alginato de sodio /CaCl ₂) | 100 | 52 |
| Gelificación de red doble (Alginato de sodio /CaCl ₂ /PVA/Ácido ascórbico) | 345 | 70 |

Nota. Se evidencia que la gelificación de red doble presenta la máxima capacidad de adsorción y eficiencia de la remoción de la ciprofloxacina.

4.3.7. Capacidad de hinchamiento

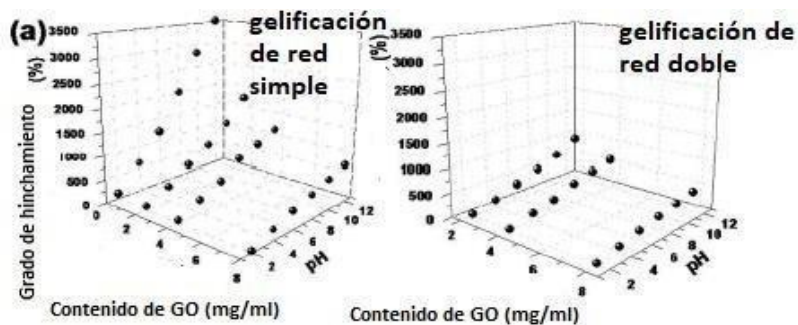
Los hidrogeles convencionales o de red simple a menudo se hinchan en agua, lo cual los debilita y los hace menos viables en aplicaciones de tipo industrial. Los hidrogeles que exhiben histéresis mientras se deforman, pierden el equilibrio entre las energías osmótica y elástica, por lo que el grado de hinchazón afecta las propiedades mecánicas de los mismos.

Para evaluar el grado de hinchamiento de los encapsulados de una red simple y doble de alginato de sodio, se coloca cada uno de los encapsulados en una solución de NaOH a un pH 13. Pasados 5 minutos, aparecen suspensiones en la solución de red simple debido al sobre hinchamiento del alginato sobre la base fuerte; para el caso del encapsulado de red doble igualmente hay sobre hinchamiento, pero mucho más lento.

La figura 23. evidencia tanto la gelificación de red simple como de red doble de alginato de sodio con relación al grado de hinchamiento, la cantidad de óxido de grafeno (GO) como sólido utilizado y el pH como se enunció en el numeral 4.1. La gelificación de doble red de alginato de sodio/óxido de grafeno modificado, presenta menores grados de hinchamiento reflejado en una mejor estabilidad a pH altos. Lo anterior se puede justificar por el aumento de la densidad de reticulación del encapsulado tras el tratamiento de reducción del óxido de grafeno y el hecho de que los enlaces de hidrogeno podrían restringir la movilidad del alginato, mejorando la resistencia de hinchamiento [77]. Aunque a mayor cantidad de GO hay mejor estabilidad de los encapsulados, como se dijo en el numeral 4.3.4. la restricción de su uso se limita al costo, por lo que la gelificación de red doble se posiciona como una opción adecuada para su implementación.

Figura 23.

Grado de hinchamiento de los dos procedimientos de gelificación iónica de alginato de sodio.



Nota. Grado de hinchamiento con relación al contenido de óxido de grafeno (GO) y pH de dos procedimientos.

4.4.Consideraciones del método más adecuado

En base a las variables expuestas anteriormente, se evidencia que el método más adecuado es la gelificación de doble red de alginato de sodio/ oxido de grafeno modificado. Los autores reportan algunas condiciones importantes adicionales, que se sugieren para tener en cuenta en su aplicación: tamaños de perlas de 0,5 cm (Figura 24.) y 10 ciclos de adsorción con buena capacidad de reutilización [71]. Adicionalmente para la implementación del método a nivel laboratorio se sugieren tomar los parámetros que han sido expuestos en la bibliografía de referencia de la tabla 12. del capítulo 3.

Figura 24.

Fotografía de perlas encapsuladas.



Nota. Representación gráfica de los encapsulados de doble red de alginato de sodio con oxido de grafeno modificado. Tomado de: Y, Zhuang. et al."Alginate/Graphene double-network nanocomposite hydrogel beads with low-swelling, enhanced mechanical properties, and enhanced adsorption capacity." Journal of Materials Chemistry. A, Materials for Energy and Sustainability. 2016, DOI: 10.1039/C6TA02738E.

4.5. Conclusiones

A partir de todas las variables anteriormente expuestas, y de la matriz de selección del método con base a las materias primas de la encapsulación, se concluye que el método más adecuado para la remoción del antibiótico Ciprofloxacina es la gelificación de doble red de alginato de sodio /oxido de grafeno modificado ya que en todas las comparaciones de variables se evidencia mejores resultados con respecto al de red simple. Lo anterior se justifica por la formación de la doble red generada por la reducción del oxido de grafeno, que logra propiedades fisicoquímicas mejoradas en el gel y en su adsorción en el medio acuoso.

Al centrar la revisión en un solo contaminante y seleccionar un método más adecuado, se busca ofrecerles a futuros investigadores una visión más clara de los métodos identificados en el capítulo 3, al considerar diferentes variables de tipo químico, físico y mecánico de los encapsulados.

5. CONCLUSIONES

Se reconoció que los contaminantes emergentes con mayor presencia en aguas residuales son los antibióticos, analgésicos y antiinflamatorios, específicamente enfocado a la mayor investigación encontrada, plantas de tratamiento de aguas residual (PTAR) de las zonas urbanas a nivel global, provenientes principalmente de aguas residuales de tipo hospitalario y de procesos de manufactura de productos farmacéuticos.

Se identificó dos métodos de encapsulamiento en la literatura, uno de ellos con tres tipos de procedimientos diferentes para la remoción de contaminantes emergentes de tipo antibióticos no betalactámicos en aguas para aportar de manera significativa a la investigación local e incentivar a futuros investigadores a la experimentación de estos encapsulados existentes, que actualmente son más conocidos en otros continentes y son una alternativa viable en el desarrollo de estrategias eficientes para el tratamiento de aguas residuales.

Se estableció que el método más adecuado para la remoción del antibiótico ciprofloxacina es la gelificación de doble red de alginato de sodio /óxido de grafeno modificado, ya que al considerar una matriz de selección y luego comparar diferentes variables fisicoquímicas y mecánicas del encapsulado (sólidos, tiempo, capacidad de adsorción, % eficiencia de remoción, capacidad de hinchamiento), este el método con mayor viabilidad en su eficiencia, estabilidad y aplicación.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] WWAP (World Water Assessment Programme), "The United Nations World Water Development Report 4: Managing Water Under Uncertainty and Risk". UNESCO, Paris, Report no 4, 2012. [En línea]. Disponible: <https://n9.cl/lbh71>
- [2] V. P. Vélez. *et al.* "Emerging Contaminants in Trans-American Waters." *Revista Ambiente & Agua*, vol.14, no. 6, oct,2019, DOI: 10.4136/ambi-agua.2436. [Acceso: octubre 23, 2020]
- [3] C. Ávila and J. García. "Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) in the Environment and Their Removal from Wastewater through Constructed Wetlands" en *Persistent Organic Pollutants*. Barcelona: Elsevier, 2015.6.
- [4] Induanálisis. (s.f). "Agua subterráneas y superficial". [En línea]. https://www.induanalisis.com/publicacion/detalle/agua_subterraneeas_y_superficial_29. [Acceso: enero 20,2020]
- [5] WWAP (Programa Mundial de Evaluación de los Recursos Hídricos de las Naciones Unidas). "Informe Mundial de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos 2017. Aguas residuales: El recurso desaprovechado." Unesco. [En línea]. Disponible: <https://n9.cl/ari38>
- [6] N, Cruz González. *Estudio De La Eliminación De Contaminantes Emergentes En Aguas Mediante Procesos De Oxidación Avanzados*, tesis doctoral, Facultad de Ingeniería química, Universitat de Barcelona, Barcelona, España. 2013.
- [7] Republica de Colombia, (diciembre,2000). "Resolución 1096/2000".
- [8] Ministerio de ambiente y desarrollo sostenible, (2015). "Resolución 0631/2015," 2015.
- [9] Holkar, C. R. *et al*, (Nov2016). "A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches." *Journal of Environmental Management*. DOI: 10.1016/j.jenvman.2016.07.090.

- [10] Curiosoando.(s.f). "¿Qué es la escorrentía urbana?". [En línea].: <https://curiosoando.com/que-es-la-escorrentia-urbana>. [Acceso: diciembre 09 ,2020]
- [11] C, González, Toro. "Manejo y control de las aguas de escorrentía para mantener la calidad del agua". Presentado a: Colegio de ciencias agrícolas, Puerto Rico. Disponible: <http://academic.uprm.edu/academic.uprm.edu/gonzalezc>
- [12] Verlicchi, P. *et al.* "Hospital effluents as a source of emerging pollutants: An overview of micropollutants and sustainable treatment options." *Journal of Hydrology (Amsterdam)*. vol. 389, pp. 416-428, Jun,2010. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2010.06.005.
- [13] N. Y. Delgado Espinosa. *Diagnóstico y remoción de contaminantes emergentes en aguas superficiales y cloacales*, tesis de doctorado, Facultad de ingeniería, Universidad Nacional de la plata, la Plata, Argentina. 2019.
- [14] C, Sophia, A y E. C. Lima. "Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption." *Ecotoxicology and Environmental Safety*. vol. 150, pp.1-17, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.12.026>.
- [15] Anonymous. "Norman empodat Database - Chemical Occurrence Data," 2012.
- [16] M. J. Gil *et al.* "Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos." *Producción + Limpia*. Vol. 7, no.2, pp.52-73. Jul,2012. Disponible: <https://n9.cl/whau>
- [17] A, Gogoi *et al.* "Occurrence and fate of emerging contaminants in water environment: A review." *Groundwater for Sustainable Development*. vol.6, pp.169-180, 2018. DOI: 10.1016/j.gsd.2017.12.009.
- [18] J, Rivera-Utrilla *et al.* "Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review." *Chemosphere (Oxford)*. Oct,2013. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2013.07.059.

- [19] R, Sánchez-Murillo."¿Agua medicinal? La presencia y el transporte de compuestos farmacéuticos en ambientes acuáticos Breve comunicación." *Uniciencia*. 2012. Disponible: <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=5381232>.
- [20] Organización Mundial de la Salud." Indicadores indirectos del consumo de antibióticos; para controlar la resistencia a los antimicrobianos es necesaria vigilancia". OMS. [En línea]. <http://www.who.int/bulletin/volumes/97/1/18-227348/es/>.
- [21] P, Gascón. "Análisis de la utilización de los benzodiazepinas" *Offarm*. Enero, 2004. Disponible: <https://n9.cl/5w03>.
- [22] R, Bonet."Anestésicos locales" *Offarm*. Enero, 2011. Disponible: <https://n9.cl/ch35y>
- [23] G, Paches y M.A, Vivas. "Contaminantes emergentes ". *Universitat Politècnica de València*. 2020. Disponible: <http://hdl.handle.net/10251/142675>.
- [24] Agencia de protección ambiental de Estados Unidos. (s.f)."Información básica sobre pesticidas". [En línea]. <https://espanol.epa.gov/espanol/informacion-basica-sobre-pesticidas>. [Acceso: Feb.27.2021]
- [25] O, Diaz y C. R. Betancourt. "Los pesticidas; clasificación, necesidad de un manejo integrado y alternativas para reducir su consumo indebido: una revisión." *Revista Científica Agroecosistemas*. 2018. Disponible: <http://aes.ucf.edu.cu/index.php/aes/index>.
- [26] Agencia de protección ambiental de Estados Unidos. (s.f)."What is Endocrine Disruption?" [En línea]. <https://www.epa.gov/endocrine-disruption/what-endocrine-disruption>. [Acceso: Oct.08.2020]
- [27] C, García-Gómez *et al*, "Contaminantes emergentes, efectos y tratamientos de remoción". *Química Viva, Universidad de Buenos Aires*. vol. 10, no. 2, pp. 96-105. 2011. Disponible: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=86319141004>.

- [28] C, Yang *et al.* "Sorption equilibrium of emerging and traditional organic contaminants in leafy rape, Chinese mustard, lettuce and Chinese cabbage." *Chemosphere (Oxford)*. vol.154. Jul, 2016. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2016.03.111.
- [29] A, López-Yáñez, *et al.* "Modelo de Programación No Lineal para el Diseño de Sistemas de Tratamiento Electroquímico de Aguas Residuales Contaminadas con Trazas de Amoxicilina." *Información Tecnológica*. 2016. DOI: 10.4067/S0718-07642016000500011.
- [30] Klavarioti, M., D. Mantzavinos and D. Kassinos. "Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes." *Environment International*. 2009. DOI: 10.1016/j.envint.2008.07.009.
- [31] I, Ali, "New Generation Adsorbents for Water Treatment." *Chemical Reviews*. (Oct, 2012). Disponible: <http://dx.doi.org/10.1021/cr300133d>.
- [32] M. Mercurio, B. Sarkar y A. Langella, *Modified Clay and Zeolite Nanocomposite Materials*. San Diego: Elsevier, 2018.
- [33] C, Moreno y E. Prieto. *Desarrollo De Pellets De Alginato De Calcio Que Permitan La Liberacion De Un Aceite Esencial*. tesis pre. Facultad de ingenierías, Fundación Universidad de América, Bogotá, Colombia, 2018.
- [34] M, Dutt. A. *et al.* "A review of advances in engineered composite materials popular for wastewater treatment." *Journal of Environmental Chemical Engineering*. Oct, 2020. DOI: 10.1016/j.jece.2020.104073.
- [35] H. B, Quesada, *et al.* "Chitosan, alginate and other macromolecules as activated carbon immobilizing agents: A review on composite adsorbents for the removal of water contaminants." *International Journal of Biological Macromolecules*. Dic ,2020. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2020.08.118.
- [36] G, González. *Estabilidad E Intercambio De Iones Calcio En Geles De Alginato*. tesis pre. Facultad de Ingeniería química y Bioquímica, Instituto tecnológico de Durango. 2009

- [37] F. D, Sandoval-Ibarra, J. L. López-Cervantes y J. Gracia-Fadrique. "Ecuación de Langmuir en líquidos simples y tensoactivos." *Educación Química*. Oct, 2015. DOI: 10.1016/j.eq.2015.03.002.
- [38] D. A, Vásquez. *Evaluación De La Disminución En La Carga Contaminante De Los Colorantes Asociados a La Tinción De Gram Mediante Carbón Activado Encapsulado En Alginato De Sodio*. tesis pre, Facultad de ingenierías, Fundación Universidad de América, Bogotá, Colombia. 2019
- [39] N. H, Tran, M, Reinhard y K. Y. Gin, "Occurrence and fate of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plants from different geographical regions-a review." *Water Research (Oxford)*. vol. 133. pp. 182-207. Abril, 2018. DOI: 10.1016/j.watres.2017.12.029.
- [40] N. A, Khan, *et al.*, "Occurrence, sources and conventional treatment techniques for various antibiotics present in hospital wastewaters: A critical review." *TrAC, Trends in Analytical Chemistry (Regular Ed.)*. Agosto, 2020, DOI: 10.1016/j.trac.2020.115921.
- [41] H, D, Ramírez-Malule, H, Quiñones-Murillo y D. Manotas-Duque. "Emerging contaminants as global environmental hazards. A bibliometric analysis." *Emerging Contaminants*. vol.3, pp.179-193, 2020, DOI: 10.1016/j.emcon.2020.05.001.
- [42] T, aus der Beek. *et al.* "Pharmaceuticals in the environment—Global occurrences and perspectives." *Environmental Toxicology and Chemistry*. vol. 35, no. 4, pp. 823-835, abril, 2016, DOI: 10.1002/etc.3339.
- [43] K , O, K'oreje. *et al.* "Occurrence and treatment of contaminants of emerging concern in the African aquatic environment: Literature review and a look ahead." *Journal of Environmental Management*. vol.254, enero, 2020, DOI: 10.1016/j.jenvman.2019.109752.
- [44] M, Ouda *et al.* "Emerging contaminants in the water bodies of the Middle East and North Africa (MENA): A critical review." *The Science of the Total Environment*. Feb, 2021, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.142177.

- [45] S, Fekadu *et al.* "Pharmaceuticals in freshwater aquatic environments: A comparison of the African and European challenge." *The Science of the Total Environment*. Mar, 2019, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.11.072.
- [46] K. M, Gani *et al.* "Emerging contaminants in South African water environment- a critical review of their occurrence, sources and ecotoxicological risks." *Chemosphere (Oxford)*. Oct, 2020. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.128737.
- [47] J. M, Philip, U. K. Aravind y C. T. Aravindakumar. "Emerging contaminants in Indian environmental matrices – A review." *Chemosphere (Oxford)*. Enero, 2018, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.09.120.
- [48] H. K, Khan, M. Y. A. Rehman y R. N. Malik. "Fate and toxicity of pharmaceuticals in water environment: An insight on their occurrence in South Asia." *Journal of Environmental Management*. Oct, 2020. DOI: 10.1016/j.jenvman.2020.111030.
- [49] N. H, Hashim, M. H. Nasir y M. S. Ramlee. "Emerging Pollutant of Concern: Occurrence of Pharmaceutical Compounds in Asia with Particular Preference to Southeast Asia Countries." *MATEC Web of Conferences*. 2016, DOI: 10.1051/mateconf/20164705026.
- [50] W, Dong. *et al.* "Review: Micro-organic contaminants in groundwater in China." *Hydrogeol J*. Aug, 2018. DOI: 10.1007/s10040-018-1760-z.
- [51] A, Jurado. *et al.* "Emerging organic contaminants in groundwater in Spain: A review of sources, recent occurrence and fate in a European context." *The Science of the Total Environment*. vol. 440, pp. 82-94, Dic, 2012, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2012.08.029.
- [52] S. Tanwar *et al.*, "Occurrence of PCPs in natural waters from europe" *Personal Care Products in the Aquatic Environment*. pp. 37-71, 2014, DOI 10.1007/698_2014_276.
- [53] M, Valdez-Carrillo. *et al.* "Pharmaceuticals as emerging contaminants in the aquatic environment of Latin America: a review." *Environmental Science and Pollution Research International*. vol. Sep, 2020. DOI: 10.1007/s11356-020-10842-9.

- [54] C, Peña-Guzmán. *et al.*"Emerging pollutants in the urban water cycle in Latin America: A review of the current literature." *Journal of Environmental Management*. May, 2019, DOI: 10.1016/j.jenvman.2019.02.100.
- [55] Y, Elorriaga. *et al.*"Screening of pharmaceuticals in surface water bodies of the Pampas region of Argentina." *Int. J. of Environment and Health*. enero, 2013. DOI: 10.1504/IJENVH.2013.056974.
- [56] A. M, Botero-Coy. *et al.*"An investigation into the occurrence and removal of pharmaceuticals in Colombian wastewater." *The Science of the Total Environment*. pp.842-853, nov, 2018. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.06.088.
- [57] M, D, Pemberthy. *et al.*"Monitoring pharmaceuticals and personal care products in water and fish from the Gulf of Urabá, Colombia." *Heliyon*. vol.6, Jun, 2020, DOI: 10.1016/j.heliyon.2020.e04215.
- [58] Organización de las Naciones Unidas. (s.f). "El uso indebido de los antibióticos nos pone en riesgo a todos". [En línea]. <https://news.un.org/es/story/2018/11/1445491>. [acceso: dic, 11,2020].
- [59] E, Veliz Lorenzo. *et al.*" Evaluación de la eficiencia de los procesos de coagulación-floculación y ozonización a escala de laboratorio en el tratamiento de aguas residuales municipales." *Revista De Ciencias Químicas*. vol.41, no. 1, pp. 49-56. enero, 2010, disponible: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=181618068006>.
- [60] J, Wang y S. Wang." Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from wastewater: A review." *Journal of Environmental Management*. vol. 182, pp. 620-640, nov, 2016. DOI: 10.1016/j.jenvman.2016.07.049.
- [61] L, Weerasundara. *et al.*"Hydrogels: Novel materials for contaminant removal in water-A review." *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, Jun, 2020). DOI: 10.1080/10643389.2020.1776055.

- [62] B, Wang. *et al.* "Alginate-based composites for environmental applications: a critical review." *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. Feb, 2019. DOI: 10.1080/10643389.2018.1547621.
- [63] B, Lupo Pasin. *Estudio De La Gelificación De Alginatos Para Encapsulación: Caracterización, Preparación Y Aplicaciones En Alimentos Funcionales*. tesis de pre, Universitat de Barcelona, 2014.
- [64] Y, Fei,. *et al.* "Adsorptive removal of ciprofloxacin by sodium alginate/graphene oxide composite beads from aqueous solution." *Journal of Colloid and Interface Science*. Dic, 2016, DOI: 10.1016/j.jcis.2016.08.068.
- [65] P, Zhao. *et al.* "Sodium alginate/graphene oxide hydrogel beads as permeable reactive barrier material for the remediation of ciprofloxacin-contaminated groundwater." *Chemosphere (Oxford)*. Jun, 2018, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.02.157.
- [66] J, Shim. *et al.* "Removal of p-cresol and tylosin from water using a novel composite of alginate, recycled MnO₂ and activated carbon." *Journal of Hazardous Materials*. Feb, 2019, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2018.09.065.
- [67] X, Sun. *et al.* "Efficient adsorption of Levofloxacin from aqueous solution using calcium alginate/metal organic frameworks composite beads." *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. vol. 91, pp. 353-363, agosto, 2019. DOI: 10.1007/s10971-019-05001-7.
- [68] Y, Hu. *et al.* "Removal of Ciprofloxacin with Aluminum-Pillared Kaolin Sodium Alginate Beads (CA-Al-KABs): Kinetics, Isotherms, and BBD Model." *Water (Basel)*. vol. 12, mar,2020. DOI: 10.3390/w12030905.
- [69] Y, Hu. *et al.* "Facile preparation of sodium alginate-based gel spheres by droplet polymerization method for removal of levofloxacin from aqueous solution." *Chemical Engineering Journal*. jul, 2020. DOI: 10.1016/j.cej.2019.123718.

- [70] Y, Sun. *et al.* "Amino-functionalized alginate/graphene double-network hydrogel beads for emerging contaminant removal from aqueous solution." *Chemosphere (Oxford)*. vol. 241, feb, 2020. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.125110.
- [71] Y, Zhuang. *et al.* "Enhanced adsorption removal of antibiotics from aqueous solutions by modified alginate/graphene double network porous hydrogel." *Journal of Colloid and Interface Science*. Dec, 2017, DOI: 10.1016/j.jcis.2017.07.033.
- [72] J, Ma. *et al.* "Enhanced adsorption for the removal of antibiotics by carbon nanotubes/graphene oxide/sodium alginate triple-network nanocomposite hydrogels in aqueous solutions." *Chemosphere (Oxford)*. Mar, 2020, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.125188.
- [73] M. Z, Afzal, *et al.* "Enhancement of ciprofloxacin sorption on chitosan/biochar hydrogel beads." *The Science of the Total Environment*. vol. 639, pp. 560-569, oct,2018, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.05.129.
- [74] O, Yaqubi. *et al.* "Adsorptive removal of tetracycline and amoxicillin from aqueous solution by leached carbon black waste and chitosan-carbon composite beads." *Journal of Environmental Chemical Engineering*. Feb, 2021, DOI: 10.1016/j.jece.2020.104988.
- [75] N, Zhuo. *et al.* "Adsorption of three selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) onto MIL-101(Cr)/natural polymer composite beads." *Separation and Purification Technology*. Abr, 2017, DOI: 10.1016/j.seppur.2016.12.041.
- [76] Y, Lu. *et al.* "Fabrication of cross-linked chitosan beads grafted by polyethylenimine for efficient adsorption of diclofenac sodium from water." *International Journal of Biological Macromolecules*. vol.145, pp. 1180-1188, feb, 2020 DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2019.10.044.
- [77] Y, Zhuang. *et al.* "Alginate/graphene double-network nanocomposite hydrogel beads with low-swelling, enhanced mechanical properties, and enhanced adsorption capacity." *Journal of Materials Chemistry. A, Materials for Energy and Sustainability*. 2016, DOI: 10.1039/C6TA02738E.

GLOSARIO

Actividad antropogénica: refiere a una acción o intervención del ser humano sobre el medio ambiente.

Adsorción: termino asociado al proceso donde un sólido a través de su superficie retiene los átomos, iones o moléculas de una determinada una sustancia de interés con solubilidad en agua.

Adsorbato: sustancia en el estado adsorbido.

Adsorbente: material sólido sobre el que la adsorción se produce.

Afluente: Líquido previo al ingreso a un tanque de reserva, planta de tratamiento o proceso de tratamiento para ser tratado.

Aguas residuales: aquellas aguas que han sido contaminadas por diferentes sustancias de procedencia orgánica e inorgánica, que pueden llegar a representar un efecto negativo tanto al medio ambiente como a los humanos.

Antibiótico no betalactámico: una amplia clase de antibióticos que no contienen un anillo β -lactámico en su estructura molecular.

Área superficial: extensión de superficie disponible medida a condiciones dadas.

Bomba peristáltica: tipo de bomba hidráulica que permite el desplazamiento de distintos tipos de fluidos a un caudal determinado. El fluido es contenido en un tubo flexible ubicado dentro de la cubierta de la bomba.

Capacidad de adsorción: cantidad de adsorbato que puede retenerse en el adsorbente por unidad de masa o volumen.

Capacidad mutagénica: disposición para inducir cambios o variaciones genéticas o somáticas, también llamado mutaciones.

Contaminantes emergentes: Son compuestos de origen natural o sintético, cuya presencia en el medio se considera nueva y se caracteriza porque se presentan en bajas concentraciones, pero pueden llegar a ocasionar problemas en el medio ambiente y a los humanos.

Ciprofloxacina: antibiótico de la familia de las fluoroquinolonas (no betalactámico), que actúa matando las bacterias por inhibición de su reproducción.

Efluente: líquido que ha sido tratado y sale de una planta de tratamiento de aguas residuales.

Encapsulación: proceso que busca atrapar una sustancia en el interior de otra que constituye el recubrimiento.

Gelificación iónica: técnica de la encapsulación mediante el cual se forma un gel y donde hay interacciones entre hidrocoloides, que previenen el daño de los compuestos activos, mejorando el proceso de adsorción.

Metabolito: se refiere a cualquier molécula utilizada o generada durante el metabolismo.

Planta de tratamiento: comprende la infraestructura y todos los procesos que permiten la depuración de aguas residuales.

Polaridad: propiedad química de las moléculas sobre la separación de las cargas eléctricas en la misma molécula. Se encuentra fuertemente influenciado por otras propiedades como la solubilidad, el punto de fusión, el punto de ebullición y fuerzas intermoleculares.

Recalcitrante: aquellos contaminantes que tienen una estructura muy estable a nivel químico y se resisten al ataque de cualquier mecanismo de degradación. Por lo tanto, su persistencia en el medioambiente es grande.

Resistencia bacteriana: se produce cuando las bacterias mutan y se vuelven resistentes a los antibióticos.

Reticulación: reacción química entre cadenas de polímeros para que se entrecrucen.

Toxicidad crónica: capacidad de una sustancia química de causar daño a largo plazo, estos pueden resultar de una exposición simple severa o repetidas exposiciones por un lapso.