



**Determinación de contaminantes emergentes carbamazepina y diclofenaco
en el Río San Pedro y análisis de tratamiento con nanotecnología**

Pacheco Arcos, Arianna Rosangela

Departamento de Ciencias de la Tierra y de la Construcción

Carrera de Ingeniería Civil

Trabajo de titulación, previo a la obtención del título de Ingeniera Civil

Ing. Bolaños Guerrón, Darío Roberto, PhD.

16 de marzo del 2021



Urkund Analysis Result

Analysed Document: Tesis Arianna Rosangela Pacheco Arcos Corregido
16-03-2021.docx (D98576956)
Submitted: 3/16/2021 10:56:00 PM
Submitted By: drbolanios@espe.edu.ec
Significance: 4 %

Sources included in the report:

Actividades antropogénicas y su influencia en la calidad del agua del río Peripa, cantón Buena Fe, provincia de Los Ríos, año 2013.docx (D12584412)
PROYECTO QUIMICA DEL AGUA(RIO QUEVEDO) - CORREGIDO.docx (D35946388)
PROYECTO 1 MAA URBINA oct 2018 CORREGIDO 1.docx (D42426465)
<http://www.academia.edu/28931853/>
ANEXO_1_DEL_LIBRO_VI_DEL_TEXTO_UNIFICADO_DE_LEGISLACION_SECUNDARIA_DEL_MINISTE
RIO_DEL_AMBIENTE_NORMA_DE_CALIDAD_AMBIENTAL_Y_DE_DESCARGA_DE_EFLUENTES_AL_R
ECURSO_AGUA_NORMA_DE_CALIDAD_AMBIENTAL_Y_DE_DESCARGA_DE_EFLUENTES_RECURSO_
AGUA
<http://extwprlegs1.fao.org/docs/pdf/ecu155123.pdf>
<https://repositorio.umsa.bo/bitstream/handle/123456789/9463/PG-1415-Alarcon%20Corina%252C%20R.L.%20%253B%20Fernandez%20M.%252C%20E..pdf?sequence=1&isAllowed=y>
https://www.researchgate.net/publication/26617763_Influencia_de_la_especiacion_de_los_metales_pesados_en_medio_acuatico_como_determinante_de_su_toxicidad
<http://repositorio.imta.mx/bitstream/handle/20.500.12013/1386/TC-1307.1.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
<http://dspace.unitru.edu.pe/bitstream/handle/UNITRU/5812/Tesis%20Maestr%C3%ADa%20-%20Juan%20Vega%20Gonz%C3%A1les.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
<https://www.aguanet.com.mx/archivos/contaminantesDelAgua.pdf>
https://accedacris.ulpgc.es/bitstream/10553/11262/4/0693918_00000_0000.pdf
<http://repositorio.ug.edu.ec/bitstream/redug/23015/1/BCIEQ-T-0227%20Hern%C3%A1ndez%20Gavilanes%20Alberto%20Lenin.pdf>

Instances where selected sources appear:

16

DARIO
ROBERTO
BOLANOS
GUERRON

Firmado digitalmente por DARIO ROBERTO BOLANOS GUERRON
Fecha: 2021.03.16 17:52:02 -05'00'

Ing. Darío Bolaños Guerrón, Ph.D.



DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA TIERRA Y DE LA CONSTRUCCIÓN
CARRERA DE INGENIERÍA CIVIL

CERTIFICACIÓN

Certifico que el trabajo de titulación, “**Determinación de contaminantes emergentes, carbamazepina y diclofenaco, en el Río San Pedro y análisis de tratamiento con nanotecnología**” fue realizado por la Srta. **Pacheco Arcos, Arianna Rosangela** el mismo que ha sido revisado en su totalidad, analizado por la herramienta de verificación de similitud de contenido; por lo tanto cumple con los requisitos teóricos, científicos, técnicos, metodológicos y legales establecidos por la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, razón por la cual me permito acreditar y autorizar para que lo sustente públicamente.

Sangolquí, 18 de marzo del 2021

Firma:

DARIO
ROBERTO
BOLANOS
GUERRON

Firmado digitalmente por
DARIO ROBERTO
BOLANOS
GUERRON
Fecha: 2021.04.05
15:04:28 -05'00'

Ing. Bolaños Guerrón, Darío Roberto Ph.D.

C.C. 1715206593



DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA TIERRA Y DE LA CONSTRUCCIÓN

CARRERA DE INGENIERÍA CIVIL

RESPONSABILIDAD DE AUTORÍA

Yo, **Pacheco Arcos, Arianna Rosangela**, con cédula de ciudadanía 1205329236, declaro que el contenido, ideas y criterios del trabajo de titulación: **“Determinación de contaminantes emergentes, carbamazepina y diclofenaco, en el Río San Pedro y análisis de tratamiento con nanotecnología”** es de mi autoría y responsabilidad, cumpliendo con los requisitos teóricos, científicos, técnicos, metodológicos y legales establecidos por la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, respetando los derechos intelectuales de terceros y referenciando las citas bibliográficas.

Sangolquí, 17 de marzo del 2021

Firma:



Firmado electrónicamente por:
ARIANNA
ROSANGELA
PACHECO ARCOS

Pacheco Arcos, Arianna Rosangela

C.C. 1205329236



DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA TIERRA Y DE LA CONSTRUCCIÓN

CARRERA DE INGENIERÍA CIVIL

AUTORIZACIÓN DE PUBLICACIÓN

Yo, **Pacheco Arcos, Arianna Rosangela**, con cédula de ciudadanía 1205329236, autorizo a la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, publicar el trabajo de titulación: **“Determinación de contaminantes emergentes, carbamazepina y diclofenaco, en el Río San Pedro y análisis de tratamiento con nanotecnología”** en el Repositorio Institucional, cuyo contenido, ideas y criterios son de mi responsabilidad.

Sangolquí 17 de marzo del 2021

Firma:



Firmado electrónicamente por:
ARIANNA
ROSANGELA
PACHECO ARCOS

Pacheco Arcos, Arianna Rosangela

C.C. 1205329236

Dedicatoria

A la persona que, por su valentía, fuerza y templanza, admiro con todo mi corazón, de quien a que con su ejemplo aprendí a luchar y conseguir lo que me proponga, quien tiene toda su fe puesta en mí, a quien más le duele verme caer, no hay manera de devolverle ni un poco de todo lo que ha dado por mí desde antes de nacer. Mujer inquebrantable que me llena de orgullo, este trabajo es un logro que lo he llegado a culminar gracias a usted, que, de no ser por su apoyo, compañía, y sobre todo su amor, me encontraría perdida.

Este trabajo de titulación está dedicado con mucho amor y esfuerzo a Monica Arcos, mi adorada madre

Agradecimientos

A Dios, por llenar de bendiciones mi camino, no dejarme caer, y darme fuerzas siempre para continuar, lo que sin duda alguna me ha llevado a culminar trabajo.

A mis padres, Monica y Angel por su apoyo incondicional en cada decisión y proyecto que he tomado, por darme la fuerza para superar cualquier obstáculo, y permitirme llenarles de orgullo.

A mi hermana Anel por su compañía, sus locuras y su amor desmedido, por quien lucho cada día para guiarla con mi ejemplo.

A mi familia que con cada granito de arena que me han aportado he llegado hasta este momento, de manera especial a mi abuelito Angel quien tuvo que partir antes de verme culminar esta etapa académica pero que nunca me hizo faltar su amor hasta el último momento.

A la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, en conjunto con sus docentes por formarme profesionalmente, en sus aulas y laboratorios, especialmente a mi director de tesis, Dr. Darío Bolaños, por permitirme recurrir a su conocimiento, por su compromiso y guía para con este trabajo.

Al director del CENCINAT Dr. Luis Cumbal, por la oportunidad brindada al abrirme las puertas de tan prestigioso centro de investigación. Así mismo, a la Ing. Carina Stael y a la Ing. Katherine Garay por su colaboración y por haberme compartido de su conocimiento.

A mi querida amiga Ing. Abigail García quien no solo me brindó su amistad y cariño sincero, sino además fue parte fundamental en el desarrollo de esta tesis.

A mi mejor amiga de la infancia, Ariana Villalba, quien se ha ganado un lugar especial en mi corazón y mi familia, por todo su cariño, apoyo y amistad incondicional.

Índice de Contenidos

Urkund	2
Certificación	3
Responsabilidad de Autoría	4
Autorización de Publicación	5
Dedicatoria	6
Agradecimientos	7
Índice de Contenidos	8
Resumen	12
Abstract	13
Capítulo I	14
Planteamiento del problema de Investigación	14
<i>Antecedentes</i>	14
Planteamiento del problema	16
Justificación e importancia	18
Objetivos	21
Objetivo General	21
Objetivos Específicos	21
Hipótesis de Investigación	21
Capítulo II	22
Materiales y Métodos	22
Área de Estudio	22
Parámetros Físico-químicos	26
Parámetros In situ	26
Determinación DQO	26
Análisis de Metales Pesados	26

Análisis de Aniones.....	27
Análisis de Sólidos Suspendedos Totales, Sólidos Disueltos Totales y Sólidos Totales.....	27
Análisis de Carbamazepina y Diclofenaco	28
Preparación de Muestras	29
Curva de Calibración para lecturas de Carbamazepina y Diclofenaco	30
Lectura en el HPLC.....	30
Análisis de tratamiento con nanotecnología	31
Remoción de CBZ y DCF con nanocompositos de MoS ₂ /rGo	31
Capítulo III	33
Resultados y Discusión.....	33
Definición y Caracterización del Área de Estudio	33
<i>Parámetros físico-químicos</i>	36
Potencial de Hidrógeno.....	36
Oxígeno Disuelto	37
Conductividad Eléctrica	39
Temperatura	40
Demanda Química de Oxígeno.....	42
Metales Pesados	43
Aniones.....	47
Solidos Suspendedos Totales, Solidos Disueltos Totales y Solitos Totales	49
Carbamazepina	51
Curva de Calibración para Carbamazepina (CBZ)	51
Resultados de Carbamazepina	51
Diclofenaco	54
Curva de Calibración para Diclofenaco (DCF)	54
Resultados de Diclofenaco	54

	10
Tratamiento con Nanocompositos de MoS ₂ /rGo	55
Capítulo IV	57
Conclusiones y Recomendaciones	57
Conclusiones	57
Recomendaciones	58
Capítulo V	59
Bibliografía	59

Índice de Tablas

Tabla 1 Puntos de Muestreo	23
Tabla 2 Concentraciones de Estándares para Carbamazepina.....	29
Tabla 3 Concentraciones de Estándares para Diclofenaco.	29
Tabla 4 Resultados de pH Río San Pedro	36
Tabla 5 Resultados de Oxígeno Disuelto en mg/L	38
Tabla 6 Resultados de Conductividad Eléctrica (µS/cm)	39
Tabla 7 Temperatura en °C	41
Tabla 8 Demanda Química de Oxígeno (mg/L)	42
Tabla 9 Resultados de Metales Cu, Fe, Zn, Ni, Ca y K.....	44
Tabla 10 Resultados de Aniones en mg/L	47
Tabla 11 Resultados de SST, SDT y ST.....	50
Tabla 12 Resultados Carbamazepina (CBZ) en µg/L.....	52
Tabla 13 Resultados Diclofenaco (DCF) en µg/L	55

Índice de Figuras

Figura 1 Distribución de los Puntos de Muestreo en el Tramo de Estudio.....	22
Figura 2 Primer punto, Faldas del Pasochoa	23
Figura 3 Segundo Punto, La Esperanza	23

Figura 4 Tercer Punto, Los Cuarteles.....	24
Figura 5 Cuarto Punto, Puente 9	24
Figura 6 Quinto Punto, Cunuyacu	25
Figura 7 Sexto Punto, Bosque Los Algarrobos	25
Figura 8 Filtros empleados en el Análisis de SST.....	28
Figura 9 Cápsulas de Porcelanato empleados en el Análisis de ST	28
Figura 10 Muestras Concentradas en viales.	30
Figura 11 Puntos de Muestreo en el Río San Pedro.....	35
Figura 12 Potencial de Hidrógeno pH y Criterios de Calidad Admisible.....	37
Figura 13 Concentraciones de Oxígeno Disuelto OD (mg/L)	38
Figura 14 Conductividad Eléctrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	40
Figura 15 Resultados de Temperatura en $^{\circ}\text{C}$	41
Figura 16 Resultados de Demanda Química de Oxígeno	43
Figura 17 Resultados de Hierro y Níquel	45
Figura 18 Resultados de Calcio y Potasio.....	46
Figura 19 Concentraciones de Aniones en mg/L	48
Figura 20 Valores de SST, SDT y ST.....	50
Figura 21 Curva de Calibración de CBZ para lecturas en HPLC.....	51
Figura 22 Concentraciones de CBZ (g/L) en el tramo de estudio.....	53
Figura 23 Curva de Calibración de DCF para lecturas en HPLC	54

Resumen

El presente proyecto de investigación, está definido en el río San Pedro en el tramo Tambillo - Cumbayá como área de estudio, estableciendo 6 puntos a lo largo del tramo en un recorrido de 40 km aproximadamente, realizando un muestreo de agua en febrero del 2020. Los valores obtenidos forman parte del Proyecto de Investigación “Determinación de concentraciones de contaminantes emergentes en los ríos San Pedro, Guayllabamba, Esmeraldas y Daule, y análisis de alternativas para tratamiento con nanopartículas”, para generar estudios a mayor escala en los ríos analizados dentro del proyecto en un monitoreo continuo, que sirvan de referencia para establecer un sistema de tratamiento de alcance nanométrico para la remoción de fármacos y consecuentemente un criterio de calidad admisible para la descarga de aguas residuales a un cuerpo de agua. Se siguió la metodología del Estándar Methods 18th Edition (1992), mismos que fueron contrastados con los criterios de calidad admisible de la Norma Ambiental Ecuatoriana TULSMA (2015), en donde se concluye que el punto 6 presenta una contaminación por la descarga de aguas residuales domésticas, tomando como indicador la Demanda Química de Oxígeno obtenida es este punto. Bajo el análisis de cromatografía líquida de alta eficiencia HPLC, se determinó un valor de 116,68 µg/L de carbamazepina existente y persistente en el punto 6 a causa de la descarga de aguas residuales hospitalarios, para diclofenaco no se pudo establecer una concentración real ya que en el ensayo no fue posible detectarlo, debiendo realizar un ajuste en la curva de calibración de los estándares tanto para CBZ como para DCF, y de esta manera determinar la concentración real de todos los puntos.

Palabras Clave:

- **CONTAMINANTES EMERGENTES**
- **CARBAMAZEPINA**
- **DICLOFENACO**
- **NANOCOMPOSITO**
- **DEGRADACION**

Abstract

This research project is defined in the San Pedro River in the section Tambillo - Cumbaya as a study area, establishing 6 points along the section in a route of approximately 40 km, carrying out a water sampling in February 2020. The values obtained are part of the Research Project "Determination of concentrations of emerging pollutants in the San Pedro, Guayllabamba, Esmeraldas and Daule rivers, and analysis of alternatives for treatment with nanoparticles", to generate larger-scale studies in the rivers analyzed within the project in continuous monitoring, which serve as a reference to establish a nano-scale treatment system for the removal of drugs and consequently an admissible quality criterion for the discharge of wastewater into a body of water. The methodology of the Standard Methods 18th Edition (1992) was followed, which were contrasted with the admissible quality criteria of the Ecuadorian Environmental Standard TULSMA (2015), where it is concluded that point 6 presents contamination by the discharge of wastewater taking as an indicator the Chemical Oxygen Demand obtained at this point. Under the analysis of high efficiency liquid chromatography HPLC, a value of 116.68 µg / L of existing and persistent carbamazepine was determined at point 6 due to the discharge of hospital wastewater, for diclofenac a real concentration could not be established since in the test it was not possible to detect it, having to make an adjustment in the calibration curve of the standards for both CBZ and DCF, and in this way determine the real concentration of all the points.

Key Words:

- **EMERGING POLLUTANS**
- **CARBAMAZEPINE**
- **DICLOFENAC**
- **NANOCOMPOSITE**
- **DEGRADATION**

Capítulo I

Planteamiento del problema de Investigación

Antecedentes.

El agua es parte indispensable para la vida humana considerando que el planeta tierra es 70% agua del cual el 97,5% es agua salada y el 2,5% es agua dulce que constan entre ellos de glaciares, nieve o hielo y apenas el 0,7% es agua disponible para el consumo humano en lagos, ríos, humedad del suelo y depósitos subterráneos poco profundos (Ramírez Zavala & Arias Hernandez, 2017). Por ello es un gran desafío el garantizar la calidad de los recursos hídricos, que han sufrido un considerable deterioro a lo largo de los años, puesto que a diario se desechan a los ecosistemas acuáticos una gran variedad de contaminantes (Robledo Zacarías, et al., 2017)

En las últimas décadas se ha identificado un tipo de contaminante que resulta ser de gran persistencia en el medio acuático debido a su alto consumo y baja degradación, los llamados contaminantes emergentes, son vertidos en el agua y no son regulados, provienen de los desechos de detergentes, fármacos, productos de cuidado personal, pesticidas, etc. (Tadeo, Sánchez, Albero, García, & Pérez, 2012)

Se ha determinado que los contaminantes emergentes presentan efectos significativos alterando al sistema endocrino y bloqueando o perturbando las funciones hormonales, afectan a la salud de los seres humanos y de especies animales aun cuando se encuentran en bajas concentraciones, sin embargo la diversidad de los efectos que se producen dependen del tipo de fármaco así como de sus metabolitos y compuestos conjugados (García Gómez, Gortáres Moroyoqui, & Drogué, 2011)

Muchos medicamentos, considerados contaminantes emergentes, son constantemente detectados en las aguas subterráneas, plantas de tratamiento de aguas residuales y el suministro de agua (Molina et al, 2006), sin embargo, la ineficiencia de los métodos convencionales utilizados en plantas de tratamiento de agua (PTA) para eliminar el contaminante, motiva el desarrollo de métodos eficaces para tratar la contaminación del efluente (Bila y Dezotti, 2007). Un estudio publicado en la revista *Environmental Science: Processes & Impacts*, realizado por científicos ecuatorianos e israelitas, concluye que existen componentes químicos que contribuyen a la contaminación de los ríos Machángara, San Pedro, Monjas, Guayllabamba y Blanco Ilegan al Esmeraldas. Algunos de estos compuestos están presentes en el agua apta para la ingesta humana. Es decir, que se encuentran, incluso, después de haber pasado por la planta potabilizadora San Mateo de Esmeraldas (Voloshenko-Rossin, et al., 2015)

El agua de los ríos es utilizada en diferentes actividades como lo son riego, agricultura, acuicultura, electricidad, industria, y agua potable para el consumo humano (De Bievre, Coello, De Keizer, & Maljaars, 2008), por ello la importancia del estudio de contaminantes emergentes en el medio acuoso. Esta investigación es parte del proyecto “Determinación de concentraciones de contaminantes emergentes en los ríos San Pedro, Guayllabamba, Esmeraldas y Daule, y análisis de alternativas para tratamiento con nanopartículas” llevado a cabo en los laboratorios del CENCINAT de la Universidad de las Fuerzas Armadas “ESPE”, en el cual se pretende evaluar la persistencia de dos contaminantes emergentes en específico que son la carbamazepina (CBZ) y diclofenaco (DCF), definidos en este proyecto.

Planteamiento del problema.

Con el avance de la ciencia y tecnología se han desarrollado diversos productos, específicamente refiriéndonos a los fármacos, que sin duda han ayudado en el control y la eliminación de muchas dolencias y/o enfermedades en el ser humano aumentando significativamente la calidad de vida, sin embargo dichos productos son desechados indiscriminadamente a los cuerpos de agua lo que finalmente desemboca en su contaminación ya que contiene compuestos químicos persistentes en concentraciones de micras y/o nanos; lo que hace difícil su detección y remoción mediante los tratamientos convencionales principalmente en las PTAR mismas que están diseñadas para eliminar materiales sólidos, reducir los niveles de metales, bacterias y otros agentes patógenos mas no para remover dichos contaminantes emergentes (Gortáres & Alvarez, 2012)

El consumo masivo de productos farmacéuticos en nuestro país está relacionado con el incremento del gasto de salud durante la última década, sin embargo, a esto se le agrega que muchos de estos medicamentos no necesitan prescripción médica lo que los hace accesibles y por ende genera un alto grado de automedicación en la población ecuatoriana, estos medicamentos una vez cumplido su propósito en el cuerpo humano alrededor del 40% del fármaco ingerido es excretado como residuales y metabolitos, principalmente en la orina, heces y bilis (Armijos, 1997). A esto se le suman los residuos de hospitales, industrias farmacéuticas y el vertido de medicamentos no utilizados, es otra de las vías de contaminación en los cuerpos de agua (Varo, Lopez, Cases, & Ramírez, 2016)

Voloshenko y colaboradores (2015) realizaron un estudio en los ríos San Pedro, Guayllabamba y Esmeraldas los cuales abastecen de líquido vital a la provincia de Esmeraldas y en su trayecto recibe aguas residuales del Distrito Metropolitano de Quito, en donde se analizaron las concentraciones de distintos

contaminantes emergentes, así como de sus metabolitos. De los 11 puntos considerados del estudio 2 de ellos son de interés para esta investigación pertenecientes a la corriente del río San Pedro que son: punto 2 Amaguaña, punto 5 Cumbayá San Pedro, en donde se determinaron valores de CBZ de 11,6 µg/L y 100 µg/L respectivamente; que son un punto de partida para esta investigación.

Según Jjembra (2008), el 2% de la dosis suministrada de carbamazepina y el 15% de diclofenaco y sulfametoxazol es excretada sin cambios, y el resto de fármacos en forma de metabolitos y compuestos conjugados, que pueden ser incluso más tóxicos y provocar mayor contaminación en aguas residuales. Debido a esto se han encontrado fármacos excretados en forma inalterada en el efluente de las plantas de tratamiento de aguas residuales. De la misma manera se puede encontrar metabolitos y compuestos de conjugación por acción de ciertas enzimas y microorganismos existentes en las plantas de tratamiento de aguas residuales (PTARs), pueden llegar a liberar fracciones del metabolito o ingrediente activo conjugado, lo que da como resultado un incremento en su concentración. Fenómeno el cual se ha detectado en varias plantas de tratamiento en todo el mundo, en donde los niveles de estos fármacos son mayores en el efluente que en el afluente, lo que provoca una remoción negativa (Correira & Marcano, 2015)

Los fármacos que se han detectado en el medio ambiente acuático, ya sea directamente o sus metabolitos, incluyen analgésicos/antiinflamatorios, antibióticos, antiepilépticos, β -bloqueantes, reguladores de lípidos, medios de contraste en rayos X, anticonceptivos orales, esteroides y otros, como broncodilatadores, tranquilizantes, etc. (Hernando et al, 2006).

En la actualidad, la norma INEN 1108, la cual establece los requisitos que debe cumplir el agua potable para consumo humano, no establece criterios para concentraciones de contaminantes emergentes que se originen por consumo de medicinas entre otras actividades por lo tanto no cuenta con definiciones de concentraciones máximas permisibles para consumo, así como tampoco se cuenta con normativa sobre parámetros para descargas.

Justificación e importancia

El desarrollo industrial de las últimas décadas, ha traído como consecuencia la acumulación de sustancias que provocan daño en el medio ambiente y la salud. Actualmente, se han detectado sustancias que siempre han estado presentes, pero que han pasado desapercibidas por falta de técnicas adecuadas para su identificación, tales como: fármacos, plaguicidas, drogas de abuso, aditivos de combustibles, cosméticos, artículos de limpieza y aseo personal, esencialmente de carácter orgánico, en su mayoría, tóxicos, persistentes y bioacumulables (Carrasco, 2017)

Los productos químicos presentes en aguas tanto superficiales (ríos, lagunas, etc.) como residuales abarcan un amplio rango de productos químicos antropogénicos, es decir, aquellos sintetizados o indirectamente producidos por las actividades humanas. Como consecuencia de diferentes actividades especialmente restos de medicinas que no son totalmente asimilados por el organismo, medicamentos tirados a la basura o al inodoro, o sustancias químicas administradas a los animales y arrastradas por la lluvia, estos químicos terminan en las aguas residuales, incluso luego de los tratamientos que se les hacen al agua para diferentes usos (consumo humano, aseo personal, entre otras actividades diarias) todavía siguen presentes, pues muchos de los sistemas de depuración son

ineficientes para este tipo de contaminantes. Una importante fracción de fármacos que son consumidos en grandes cantidades y variedad luego de su ingesta se excretan por el individuo a través de orina y heces, ingresando de manera continua y persistentes a las aguas residuales (Elorriaga, Marino, Carriquiriborde, & Ronco, 2012)

Aunque estas sustancias están presentes en las aguas en bajas concentraciones, pueden llegar a tener un importante impacto en los ecosistemas, por ello es significativo identificar y evaluar la eficiencia de otras tecnologías para el tratamiento de aguas, con el fin de proponer alternativas que permitan minimizar la presencia de contaminantes emergentes un bajo costo económico, energético y ambiental (Barceló y López, 2012).

Sustancias como como el diclofenaco es el responsable de la reciente destrucción de las poblaciones de buitres asiáticos debido a su persistencia de en el ambiente. (Shore et al 2004). La carbamazepina es uno de los compuestos que se detecta frecuentemente en los cuerpos de agua y en las aguas residuales, los tratamientos convencionales en las PTAR no logran su eficaz eliminación, permaneciendo en el ciclo del agua, lo que conlleva a su acumulación en los peces, alteraciones en el comportamiento y fisiología de los insectos, así como inhibición del crecimiento en plantas acuáticas y algas (Gelover Santiago, 2013)

En los últimos 10 años los contaminantes emergentes han empezado a ser cuantificados en aguas y en otras matrices ambientales, reconociéndose como contaminantes potencialmente peligrosos que pueden producir daños a la población humana y a los ecosistemas, por lo que podrían ser candidatos a ser incluidos en normativas específicas (Barceló, 2003); (Kitamura, y otros, 2005). En la mayoría de países de Latinoamérica no existe aún la normativa legal adecuada que los regule; mientras que en Europa la Directiva del Parlamento (realizada en 2013) amplió la lista hasta 45 sustancias prioritarias de las cuales 21 son identificadas como

peligrosas; lo que refuerza la necesidad de buscar nuevas alternativas para la detección y eliminación correcta de estas sustancias en las plantas de tratamiento tanto de agua potable como de aguas residuales.

La creciente demanda de agua y la continua detección de nuevos contaminantes potencialmente peligrosos, los contaminantes emergentes, dejan en claro la necesidad de seguir investigando en todas aquellas áreas que ayuden a proteger la salud humana y la del ambiente, conseguir un uso sostenible del agua y atenuar los efectos de las sequías y el cambio climático, ya que, debido a la creciente producción y consumo de estos compuestos, se van acumulando cada vez más en el ambiente. (Álvarez Torrellas, Ovejero, & García Rodríguez, 2017)

La importancia del desarrollo de un tratamiento eficaz en la remoción de contaminantes emergentes no regulados, en los últimos años se ha venido estudiando las propiedades mejoradas físico-químicas de los nanomateriales cuya tecnología se basa en la manipulación de materia a escala nanométrica (10^{-9}), entre dichas propiedades tales como reactividad, magnetismo, conductividad, resistencia, fotocatalisis, etcétera. Basados en el reordenamiento de átomos y moléculas, las nanotecnologías brindan una gran capacidad para mejorar los sistemas de tratamientos de agua contaminada (Castañeda, Foladori, Silva, Lau, & Belmont, 2018)

La presente investigación tiene como propósito la aplicación de nanocompositos de MoS₂/rGo, en muestras de agua del río San Pedro, para la remoción de carbamazepina y diclofenaco.

Objetivos

Objetivo General

Determinar la concentración de contaminantes emergentes, carbamazepina y diclofenaco, en el río San Pedro y analizar un tratamiento con nanotecnología.

Objetivos Específicos

- Caracterizar de manera físico-química el agua del Río San Pedro, in situ PH, conductividad eléctrica y oxígeno disuelto (OD), en laboratorio DQO, Cu, Fe, Zn, Ni, Ca, K, iones (Br⁻, Cl⁻, F⁻), nitratos NO₃⁻, NO₂⁻, fosfatos, sulfatos, sólidos totales, suspendidos y disueltos.
- Determinar la concentración de carbamazepina y diclofenaco en el agua del río San Pedro por cromatografía de alta eficiencia.
- Analizar alternativas de remoción de carbamazepina y diclofenaco en agua, empleando nanopartículas.

Hipótesis de Investigación

La contaminación del río San Pedro está dada por los porcentajes elevados de carbamazepina y diclofenaco.

Capítulo II

Materiales y Métodos

Área de Estudio

Se establecieron 6 puntos de muestreo a lo largo del río San Pedro, comprendidos en el tramo desde La Comunidad de San Pedro de Pilopata hasta Cumbayá aproximadamente 40 km de recorrido del fujo del río, previamente se consideró en cada uno de los puntos su libre accesibilidad y las poblaciones aledañas al río en estudio, para lo cual se tomaron coordenadas por medio de GPS en el Sistema WGS84, Proyección UTM, Zona 17S, la ubicación y descripción de cada punto se muestra en la tabla 1.

Se realizaron muestreos simples en horas de la mañana en el mes de octubre del 2019 y febrero del 2020, las cuales fueron analizadas en el Centro de Nanociencia y nanotecnología CENCINAT.

Figura 1

Distribución de los Puntos de Muestreo en el Tramo de Estudio

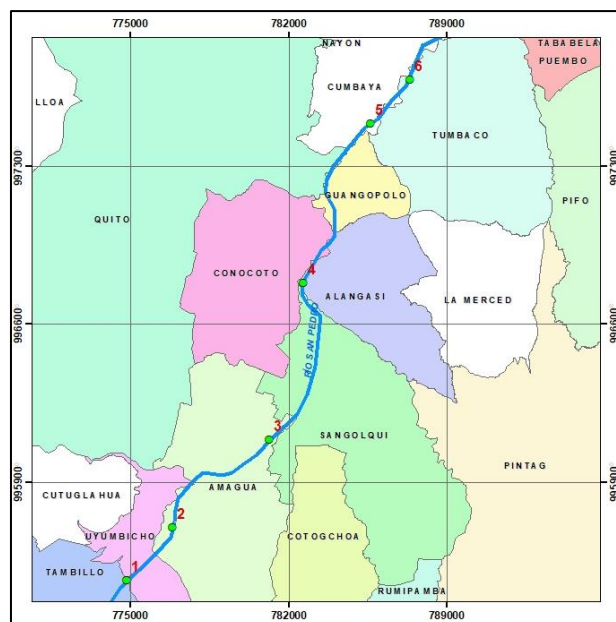


Tabla 1*Puntos de Muestreo*

Punto	Descripción	Norte (UTM)	Este (UTM)
1	Faldas del Pasochoa	9954635,9	774818,8
2	La Esperanza	9957011,8	776321.47
3	Los Cuarteles	9960659,2	781338,4
4	Puente 9	9967887.6	782370.3
5	Cunuyacu	9974575.90	785873.7
6	Bosque Los Algarrobos	9976984.9	787159.9

Figura 2*Primer punto, Faldas del Pasochoa***Figura 3***Segundo Punto, La Esperanza*

Figura 4

Tercer Punto, Los Cuarteles



Figura 5

Cuarto Punto, Puente 9



Figura 6

Quinto Punto, Cunuyacu

**Figura 7**

Sexto Punto, Bosque Los Algarrobos



Parámetros Físico-químicos

Parámetros In situ

Para determinar los parámetros In situ se adoptaron los procedimientos detallados en los métodos 4500-H* B, 4500 O-G, 2510 B, 2550 B para la correcta medición de Potencial de Hidrógeno (pH), Oxígeno Disuelto (OD), Conductividad Eléctrica, y Temperatura respectivamente, del Stand Methods 18th Edición (1992).

Determinación DQO

Según lo establecido en el Standard Methods, 5220 D se realizó la determinación de la demanda química de oxígeno DQO, en donde a un volumen de muestra en combinación con un agente catalizador (ácido sulfúrico) y un oxidante (solución digestora), es llevado a calentar por dos horas a 150 °C, lo cual provoca la oxidación de la materia orgánica presente en dicho volumen de muestra dando lugar a iones Cr³⁺ en la solución, finalmente se realizó la valoración por colorimetría de la cantidad de oxidante consumido en el proceso con una longitud de onda de 600 nm, a través de espectrofotometría ultravioleta-visible (UV/VIS) (Standar Methods, 1912)

Análisis de Metales Pesados

Se determinaron las concentraciones de Cobre (Cu), Hierro (Fe), Níquel (Ni), Calcio (Ca) y Potasio (K), bajo el método 3111-B, para lo cada análisis se estableció como check el estándar menor de concentración, con la finalidad de constatar la correcta lectura del equipo utilizado el cual fue de Espectrofotometría de Absorción Atómica Analysit 800 Atomic Absorption Spectrometer Pelkin Elmer, siguiendo la metodología establecida en Standard Methods 18th Edition (1992)

Análisis de Aniones

Aplicando el método 4110 C del Standard Methods 18th Edition (1992), a través de cromatografía de iones utilizando el equipo Dionex ICS-1100 Ion Chromatography System, logrando determinación de Bromuro (Br⁻), Cloruro (Cl⁻), Fluoruro (F⁻), Nitratos (NO_3^-), Nitritos (NO_2^-), Fosfatos (PO_4^{3-}), Sulfatos (SO_4^{2-}).

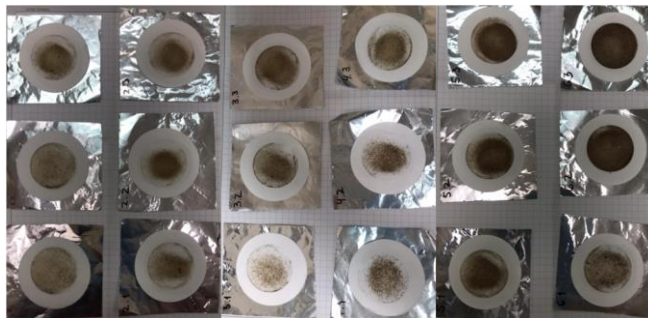
Análisis de Sólidos Suspendidos Totales, Sólidos Disueltos Totales y Sólidos Totales

Siguiendo la metodología establecida en el método 2540 D del Standard Methods 18th Edition (1992), para el análisis de Sólidos Suspendidos Totales (SST), en donde las partículas sólidas suspendidas en una muestra de agua son retenidas en un filtro de fibra de vidrio al ser pasadas por este, dicho residuo retenido es secado a 103 °C – 105 °C, cuyo incremento en el peso del filtro determina la cantidad de sólidos suspendidos totales. Mientras que para el análisis de Sólidos Totales (ST) se siguió el método 2540 C del Standard Methods 18th Edition (1992) el cual señala la obtención de ST como resultado de la evaporación y secado a 103 - 105 °C de un volumen de muestra de agua. Los Sólidos Disueltos Totales se determinaron mediante la resta de ST Y SST, como se muestra a continuación:

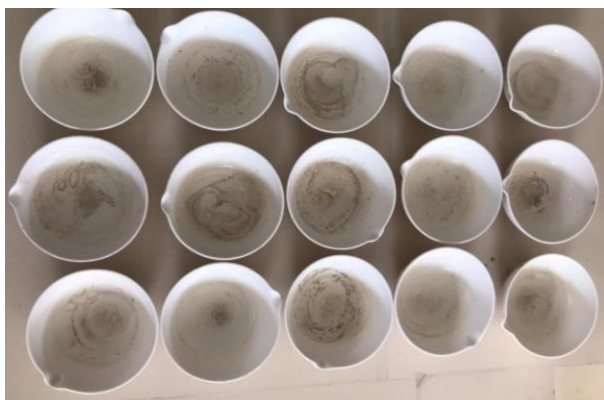
$$SDT = ST - SST \quad (1)$$

Figura 8

Filtros empleados en el Análisis de SST

**Figura 9**

Cápsulas de Porcelanato empleados en el Análisis de ST

***Análisis de Carbamazepina y Diclofenaco***

Para determinar las concentraciones de CBZ y DCF, se lo realizó mediante Cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC), utilizando el equipo Dionex Ultimate 3000 UHPLC, siendo requerida una curva de calibración y estándares para CBZ y DCF, como se muestra en la **Tabla 2** y **Tabla 3** respectivamente. Elaborados a partir de la dilución de alícuotas de la solución madre.

Tabla 2*Concentraciones de Estándares para Carbamazepina*

Concentración de Estándares de CBZ (mg/L)	Área pico (mAU*MIN)
0	0
0,1	0,159
0,5	0,2768
1	0,7777
2,5	1,2649
5	2,861
10	5,5248

Tabla 3*Concentraciones de Estándares para Diclofenaco.*

Concentración de Estándares de DCF (mg/L)	Área pico (mAU*MIN)
0	0
0,1	0,9672
0,5	1,4326
1	2,0489
5	10,6521
10	17,9854
50	73,6901

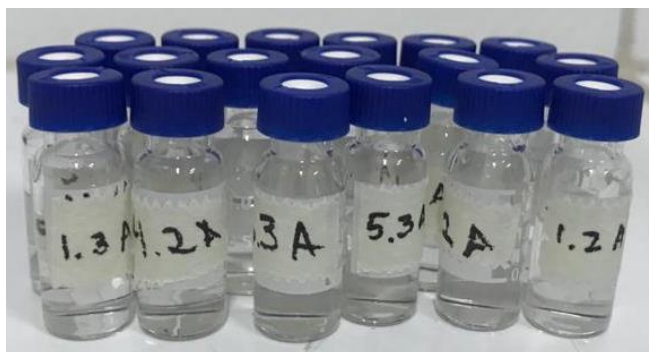
Preparación de Muestras

Para realizar el análisis de CBZ Y DCF, se requirió concentrar un volumen de muestra, para lo cual se filtró 50 ml de muestra de agua de cada punto mediante filtros de fibra de vidrio, se continuó a la concentración con el equipo de módulo de calentamiento Thermo Scientific – Reacti Therm TM III ·TS-18824, a 150 °C, luego

de normalizar la temperatura, las muestras concentradas fueron pasadas por filtros de 0,22 μm y colocadas en viales de 1.5 ml para su lectura por Cromatografía de alta eficiencia (HPLC).

Figura 10

Muestras Concentradas en viales.



Curva de Calibración para lecturas de Carbamazepina y Diclofenaco

La curva de calibración para el análisis de las concentraciones de carbamazepina y diclofenaco se estableció pesando 10 μg de cada estándar secundario Sigma Aldrich con pureza de 99,9% a partir de una solución madre, el cual fue aforado a 100 ml con Metanol grado HPLC (Al-Hadithi, Saad, & Grote, 2011)

Lectura en el HPLC

Para las lecturas de los fármacos CBZ y DCF se utilizó el equipo Dionex Ultimate 3000UHPLC, el cual requiere un lavado con Etanol de la columna C18 Hypersil Gold con una longitud de 150 mm y 4,6 mm de diámetro, con un tamaño de partícula de 5 μm ; proceso que requiere una hora. Lo siguiente es preparar la fase móvil para Carbamazepina está compuesta de Acetonitrilo y Fosfato de Sodio monobásico 0,6 mM en relación 58:42. La fase móvil para Diclofenaco está compuesta de Metano y Agua en relación 60:40, siendo necesario pasar la fase móvil para cada fármaco aproximadamente 30 min por la columna previamente lavada (Al-Hadithi, Saad, & Grote, 2011).

De las muestras preparadas en viales colocadas en el equipo es inyectado un volumen de 20 μL , pasando cada una de estas por un desgasificador y a través de una bomba cuaternaria cada muestra es transportada a la columna para su lectura. La longitud de onda empleada fue de 220 nm, a un flujo de 0,4 ml/min, a temperatura ambiente, con un tiempo de corrida de 12 min, según lo establecido en la metodología de Al-Hadithi, Saad & Grote (2011). Los tiempos de retención para la Carbamazepina y Diclofenaco fueron aproximadamente de 2 min y 4 min respectivamente.

Análisis de tratamiento con nanotecnología

Los tratamientos convencionales de las plantas de tratamiento no son capaces de remover los contaminantes presentes en el agua, de modo que, una alternativa es la aplicación la nanotecnología en el diseño de sistemas de tratamiento terciario de aguas. Dada la magnitud de las nanopartículas (10-9 m), junto con las características de los nanomateriales, esta tecnología es efectiva en la remoción de contaminantes emergentes que persisten en medio acuático y de tal manera asegurar la calidad de agua para su uso, protección de la vida acuático y del medio ambiente (Chavez Lizarraga, 2018).

Remoción de CBZ y DCF con nanocompositos de MoS₂/rGo

Se presenta la alternativa de remoción de carbamazepina (CBZ) y diclofenaco (DCF) mediante la aplicación de las nanoestructuras de Sulfuro de Molibdeno (MoS₂) con soporte de reducción de óxido de grafeno (rGo), lo que resulta en nanocompositos de MoS₂/rGo, mismo que presenta un gran potencial en remediación ambiental y fotocatalisis (Duphil, Bastide, & Levy-Clement, 2002)

La actividad fotocatalítica de los nanocompositos de MoS₂/rGo se basa en la irradiación con luz ultravioleta (luz solar), con una longitud de onda entre los 200 y 400 nm, produciendo una excitación fotónica creando pares de agujeros de electrones que dan lugar a una cadena de reacciones oxidativas-reductoras, de allí su capacidad de biodegradar sustancias altamente descomponibles, en una etapa de pretratamiento (Huang, Huang, Liu, Fang, & Liu, 2017)

Capítulo III

Resultados y Discusión

Definición y Caracterización del Área de Estudio

El río San Pedro y el río Machángara desembocan en el río Guayllabamba, junto con el río Blanco forman el río Esmeraldas, el mismo que atraviesa la capital del mismo nombre confluendo sus aguas cerca de la Playa Las Palmas, y finalizando el Océano Pacífico. El área de estudio corresponde a la parroquia San Pedro de Taboada del cantón Quito en la provincia de Pichincha. La cuenca del río San Pedro atraviesa varios centros poblados y zonas agrícolas del cantón Rumiñahui, recibiendo en sus aguas todo tipo de descargas provenientes del sector urbano, agrícola e industrial, siendo las más perjudiciales las aguas residuales de los centros urbanos que elevan el grado de contaminación por materia orgánica, sobrepasando la capacidad de auto depuración del río (Carrera González, 2011).

Son cuatro actividades en las que se distribuye la demanda de agua del río San Pedro, 49% riego, 22% agua potable, 20% industria y 9% electricidad (De Bievre, Coello, De Keizer, & Maljaars, 2008). Refiriéndose al agua potable, en la cuenca del río San Pedro se encuentran sistemas municipales, que aprovechan este recurso hídrico y en cuanto a conservación de las fuentes y contaminación, pasan desapercibidos en el cantón Rumiñahui, esto en el sector urbano, mientras que la gran mayoría de las poblaciones rurales se suministran gracias a sistemas comunitarios de agua, los cuales tienen problemas de infraestructura, limitaciones para su adecuado funcionamiento, ausencia de capacitación y apoyo técnico e inexistencia de concesiones (MIC, 2009).

El notable aumento en la población de Sangolquí, Amaguaña y San Rafael, incrementa la contaminación del río San Pedro, presentando graves problemas de

salubridad, un gran deterioro de sus aguas, la degradación genética de su flora y fauna y en el peor de los casos su extinción **Fuente especificada no válida..** Según el Municipio de Rumiñahui el 45% de los contaminantes que recibe la cuenca del río San Pedro son de origen industrial; el 30% proviene de aguas residuales domésticas; y un 25% proviene de aguas usadas para la agricultura y ganadería (Carrera, 2011)

Figura 11

Puntos de Muestreo en el Río San Pedro



Parámetros físico-químicos**Potencial de Hidrógeno**

Los resultados obtenidos de pH obtenidos in situ, se muestran en la Tabla 4, adicionando el criterio de calidad admisible para la preservación de la vida acuática y silvestre en aguas dulces del Anexo I del Libro VI del Texto Unificado de Legislación Secundaria del Ministerio del Ambiente: Norma de Calidad Ambiental y de Descarga de efluentes al recurso agua, TULSMA (2015). Se muestra la variación de los valores de pH en cada punto, respecto de los límites admisibles.

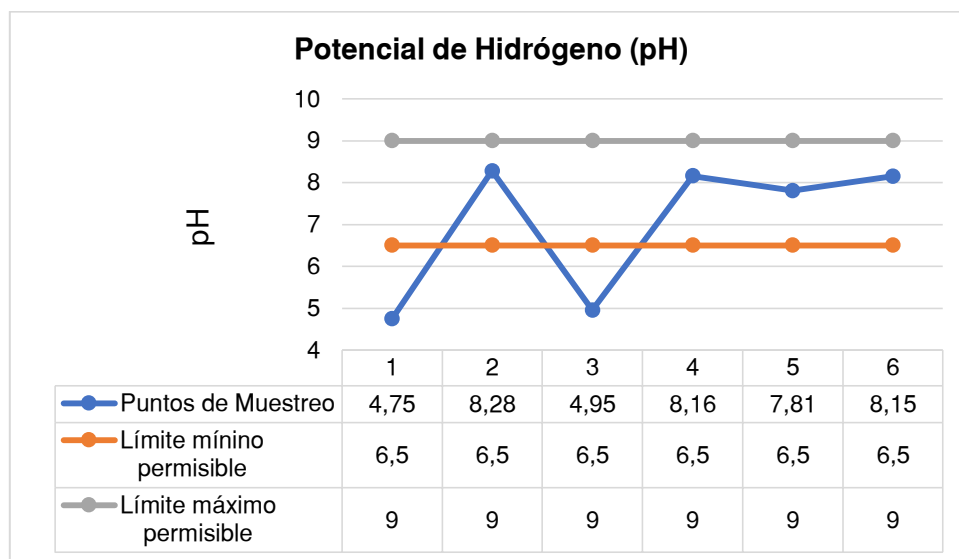
Tabla 4*Resultados de pH Río San Pedro*

Punto	pH
1	4,75
2	8,28
3	4,92
4	8,16
5	7,81
6	8,15

Criterio de Calidad Admisible 6,5-9

Figura 12

Potencial de Hidrógeno pH y Criterios de Calidad Admisible



El valor máximo de pH es de 8,15 lo cual está dentro del criterio admisible, mientras que el valor mínimo es de 4,75, el mismo que es mucho más bajo que el límite permisible de 6,5 en los puntos 1 y 3, lo cual indica que el agua es ácida y por ende favorece a la corrosión, los puntos 2, 4, 5 y 6 presentan valores mayores a 7 indicando que el agua es alcalina pudiendo producir precipitación de sales solubles. Según indica Roldan (2003), un pH entre 6,5 y 8,0 asegura la proliferación y desarrollo de la vida acuática. Sin embargo, según la Norma Ambiental de nuestro país (TULSMA) están dentro de los parámetros admisibles a excepción de los puntos 1 y 3.

Oxígeno Disuelto

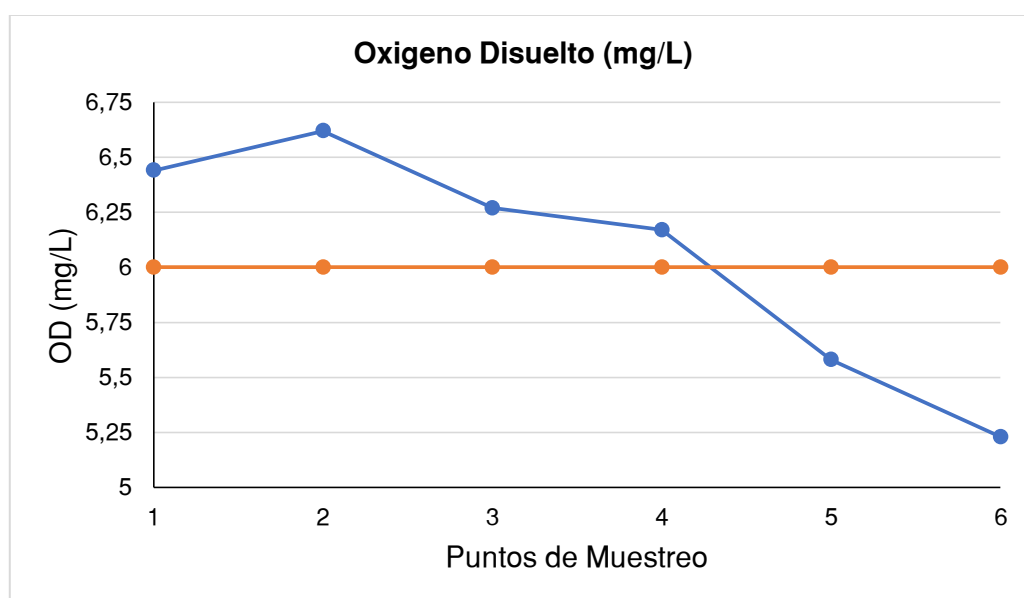
TULSMA (2015) establece que, para valores de Oxígeno Disuelto (OD) mayores a 6 mg/L, se preserva la vida acuática y silvestre en cauces de agua dulce, a continuación, en la **Tabla 5** se muestran los resultados de OD obtenidos in situ, de cada uno de los puntos de muestreo a lo largo del tramo de estudio en el río San Pedro.

Tabla 5*Resultados de Oxígeno Disuelto en mg/L*

Punto	OD (mg/L)
1	6,44
2	6,62
3	6,27
4	6,17
5	5,58
6	5,23

Criterio de Calidad Admisible >6 mg/L

A continuación, se muestra en la Figura 13, la variación de las concentraciones de OD, obtenidos en cada punto de muestreo, haciendo una referencia del valor de 6 mg/L para con los cual establecer los puntos que cumplen con criterio de calidad admisible establecido en la Norma Ambiental Ecuatoriana.

Figura 13*Concentraciones de Oxígeno Disuelto OD (mg/L)*

Los puntos 1, 2, 3 y 4 registran valores superiores a 6 mg/L, aunque no son muy significativos, cumple con limite admisible para que un cuerpo de agua tenga la capacidad de mantener la vida acuática, por otro lado los valores más bajos registrados de OD, son de 5,23 mg/L y 5,58 mg/L, mismos que no cumplen con el criterio admisible establecido en el TULSMA (2015) y los cuales están relacionados con la temperatura, analizando estos datos inferiores al criterio admisible muestra la presencia de la materia orgánica existente en los respectivos puntos, a lo que se le atribuye el estar ubicados en una zona urbana, Roldan (2003) en Colombia considera que el agua no es apta para desarrollar vida cuando su concentración de OD es de 4 mg/L.

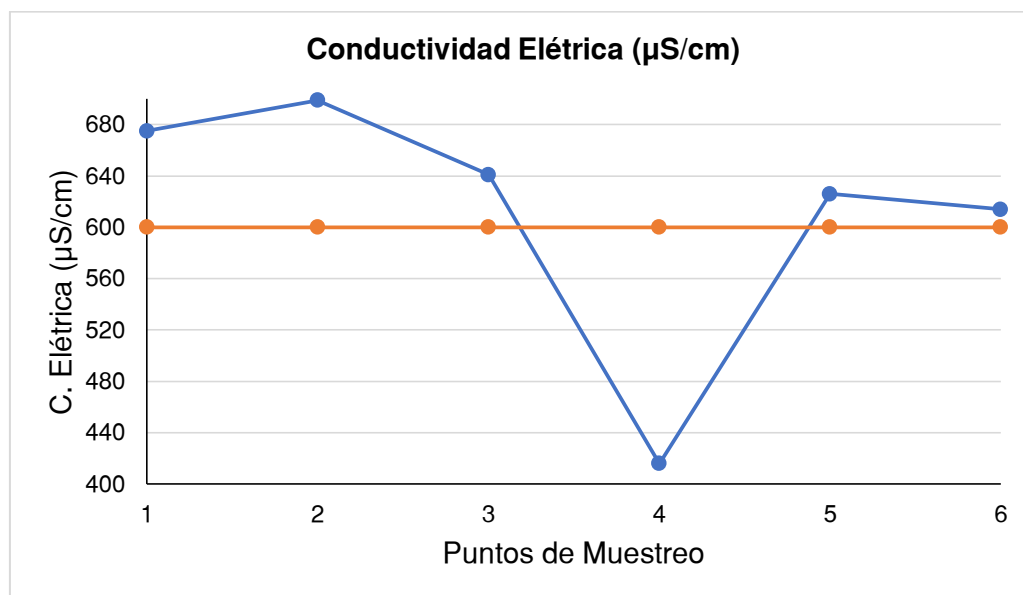
Conductividad Eléctrica

Se determinó la conductividad eléctrica in situ y los valores obtenidos se registran en la **Tabla 6**, debido a que el TULSMA (2015) no considera un criterio de calidad admisible en cuanto a este parámetro para la preservación de la vida acuática y silvestre en cuerpos de agua dulce, se ha recurrido a la Norma Chilena la cual presenta un límite máximo permisible en unidades de $\mu\text{S}/\text{cm}$, para su respectivo análisis de los resultados obtenidos en cada punto de muestreo en el rio San Pedro.

Tabla 6

Resultados de Conductividad Eléctrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$)

Punto	Conductividad Eléctrica
1	675
2	699
3	641
4	416
5	626
6	614
Límite máximo permisible < 600 $\mu\text{S}/\text{cm}$	

Figura 14*Conductividad Eléctrica ($\mu\text{S/cm}$)*

Al analizar los datos se puede observar que, el punto 4 registra un valor de 416 $\mu\text{S/cm}$, el cual cumple con el límite máximo permisible, los demás puntos no cumplen siendo su valor más alto el del punto 2 con 699 $\mu\text{S/cm}$. A la conductividad eléctrica contribuye a la detección de fuentes de contaminación ya que su variación indica la productividad primaria y descomposición de la materia orgánica (Faña B. J., 2002)

Temperatura

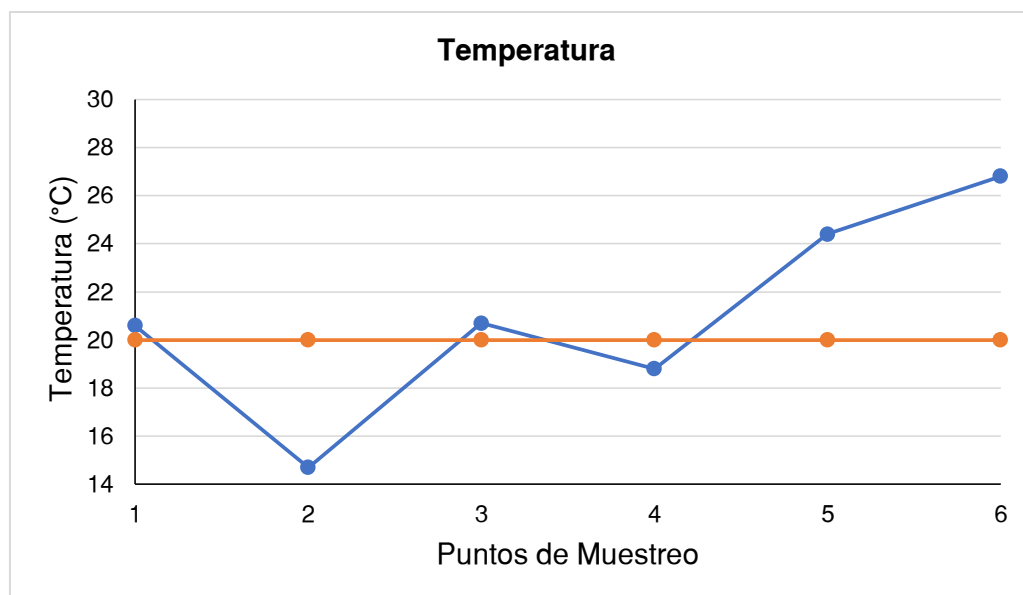
Los resultados de temperatura obtenidos in situ, se muestran en la **Tabla 7**, así mismo el criterio de calidad admisible establecido por el TULSMA (2015), para la preservación de la vida acuática y silvestres en cuerpos de agua dulces.

Adicionalmente en la **Figura 15** se observa la variación de dichos resultados.

Tabla 7*Temperatura en °C*

Punto	Temperatura °C
1	20,6
2	14,7
3	20,7
4	18,8
5	24,4
6	26,8

Criterio de Calidad Admisible < 20 °C

Figura 15*Resultados de Temperatura en °C*

El punto 2 es el que registra el valor más bajo de los resultados siendo de 14,7 °C, cumpliendo con el parámetro permisible junto con el punto 4 de 18,8 °C, de modo que los demás puntos al registrar valores mayores a 20 °C no cumplen con la norma ecuatoriana ambiental, pudiendo decir que en los puntos 1 y 3 al no presentar una mayor variación a los 20 °C, y debido a las condiciones climáticas de la zona,

dichos resultados son admisibles. Finalmente, los puntos 5 y 6 presentan los valores más altos respecto a los demás puntos de 24,4 °C y 26,8 °C, lo que justifica los valores bajos a 6 mg/L de OD.

Demanda Química de Oxígeno

La Demanda Química de Oxígeno (DQO), se determinó en laboratorio y se obtuvieron los resultados que se evidencian en la **Tabla 8** expresados en mg/L, de la misma manera se muestra el criterio de calidad admisible para este parámetro establecido por el TULSMA (2015), a su vez estos se contrastan en la **Figura 16**.

Tabla 8

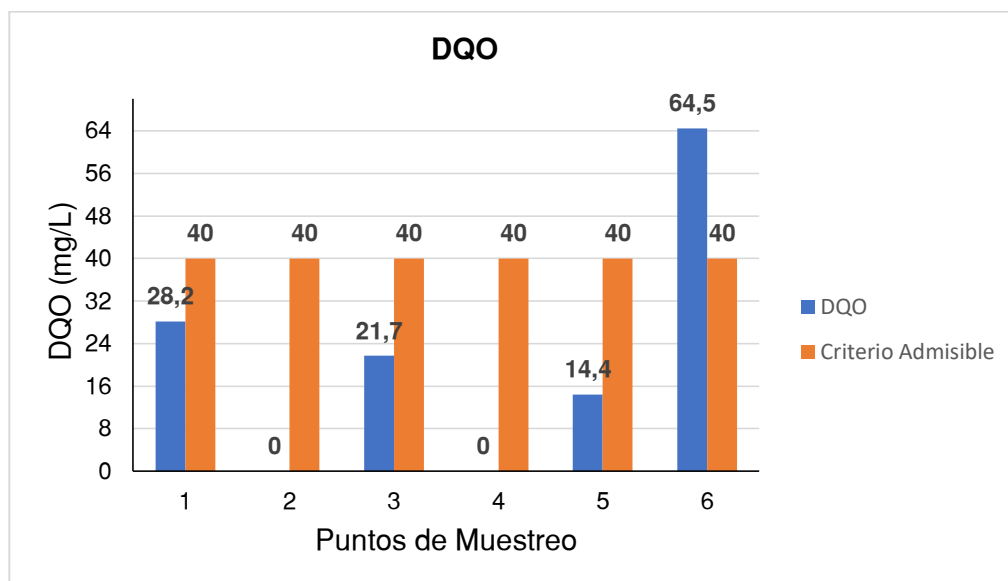
Demanda Química de Oxígeno (mg/L)

Punto	DQO (mg/L)
1	28,2049
2	< L.D.
3	21,7382
4	< L.D.
5	14,3570
6	64,5228
Criterio de Calidad Admisible 40	

Nota, L.D. Límite de detección

Figura 16

Resultados de Demanda Química de Oxígeno



Los puntos 2 y 4 no presentan valores de DQO ya que su medida determinada en laboratorio fue menor que el Limite de Detección, debiendo aclarar que no es absolutamente cero, los puntos 1, 3 y 5 presentan valores inferiores a 40 mg/L mientras que el punto 6 supera por mucho dicho valor, siendo de 64,5 mg/L no cumpliendo con el criterio de calidad admisible, denotando la contaminación de este punto debido a la descarga de agua residuales de la zona.

Metales Pesados

En la **Tabla 9** se muestran los resultados obtenidos para los siguientes metales: Cobre (Cu), Hierro (Fe), Zinc (Zn), Níquel (Ni), Calcio (Ca) y Potasio (K). Así como los criterios de calidad admisible que presenta el TULSMA (2015) para la preservación de la vida acuática y silvestre de cuerpos de agua dulce. Debiendo mencionar que tanto para Ca y K, la norma ambiental ecuatoriana no establece criterios admisibles por lo tanto se recurrió a bibliografía de Colombia, Costa Rica y

El Salvador para el análisis respectivo de los resultados obtenidos en cada punto de muestreo del río San Pedro.

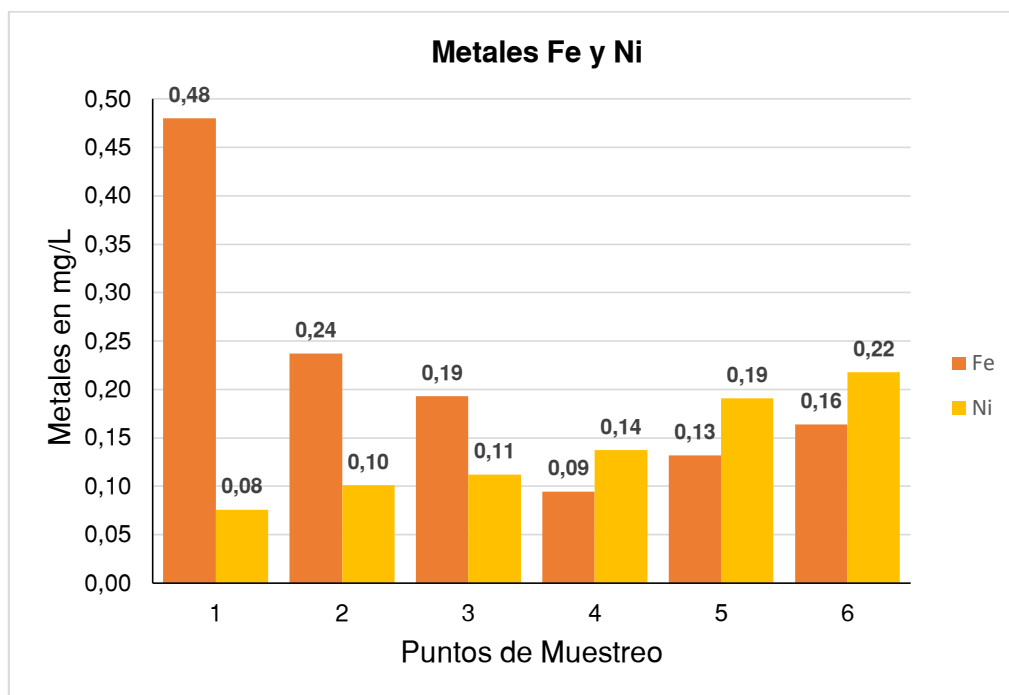
Tabla 9

Resultados de Metales Cu, Fe, Zn, Ni, Ca y K

Punto	Cu mg/L	Fe mg/L	Zn mg/L	Ni mg/L	Ca mg/L	K mg/L
1	< L.D.	0,4800	< L.D.	0,0757	2,9987	6,3517
2	< L.D.	0,2373	< L.D.	0,1010	7,1847	7,7567
3	< L.D.	0,1930	< L.D.	0,1123	5,9683	8,5040
4	< L.D.	0,0947	< L.D.	0,1373	4,9033	7,0360
5	< L.D.	0,1317	< L.D.	0,1907	5,4437	13,2300
6	< L.D.	0,1637	< L.D.	0,2180	26,9577	14,4600
C. Calidad	0,005	0,3000	0,0300	0,0250	-	-

Nota, L.D. Límite de detección

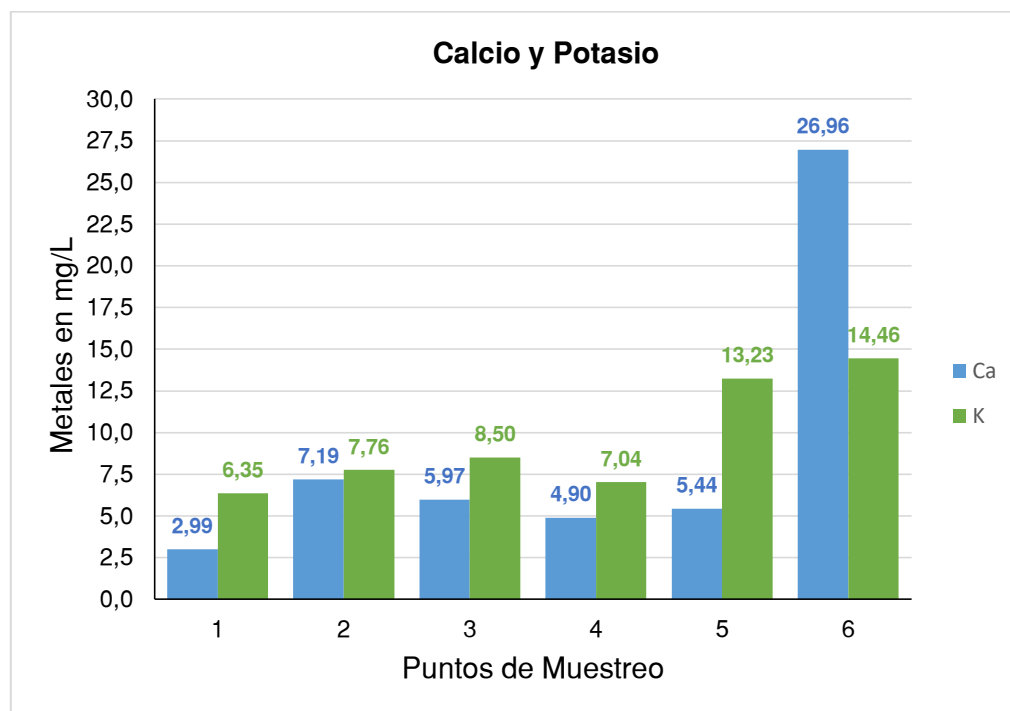
Los valores obtenidos en laboratorio de cobre y zinc fueron menores al límite de detección por lo que se omiten en la **Figura 17** y se contrastan los resultados de hierro y níquel, mientras que, en la **Figura 18** se presentan los resultados de calcio y potasio para cada punto.

Figura 17*Resultados de Hierro y Níquel*

En cuanto al análisis de Fe, el punto 1 presenta el mayor valor con 0,48 mg/L, con lo cual sobrepasa con 0,18 mg/L al criterio de calidad admisible lo cual se le puede atribuir al uso de productos químicos para la agricultura lo que se justifica debido a la zona en la que se encuentra (Tambillo). El menor valor obtenido de hierro fue de 0,0947 mg/L en el punto 4, por lo que este y los demás puntos cumplen con la norma ambiental ecuatoriana.

Figura 18

Resultados de Calcio y Potasio



El cauce del agua atraviesa diferentes formaciones geológicas lo cual influye en la cantidad de sales de calcio y magnesio presentes, dado por los silicatos, como el granito, indicando que el agua es de dureza blanda y la formación de incrustaciones. Soto J. (2019) menciona que una dureza menor o blanda es la responsable de la formación de grumos espumosos; en el punto 6 cuya cantidad de Ca fue de 26,96 mg/L, pudo ser perceptible pequeñas formaciones de espuma. El Reglamento de Calidad de Agua Potable de Costa Rica recomienda un valor de 100 mg/L. Tomando en cuenta que el agua del río San Pedro en los puntos de estudio no es captada de manera directa para el consumo humano, los valores obtenidos de Ca, son permisibles para cada punto muestreado.

El potasio está presente en jabones, polvos detergentes, fertilizantes tanto naturales como sintéticos para mejorar el crecimiento de las plantas, sin embargo puede llegar a ser mortal para los entornos acuáticos (Mena, 2013). Considerando que la Norma Salvadoreña NSO 13.07.01:99 establece un valor máximo admisible

de 10 mg/L para agua potable, los valores de los puntos 1, 2, 3 y 4 cumplen con este parámetro. Mientras que, los puntos 5 y 6 con 13,23 mg/L y 14,46 mg/L respectivamente, sobrepasan el valor admisible. Faña (2000) menciona que la presencia de potasio es un indicador de la alcalinidad del agua; lo que se evidencia en los valores de pH, obtenidos en estos puntos y mostrados en la **Tabla 4**.

Aniones

Se determinaron Bromuro (Br^-), Cloruro (Cl^-), Fluoruro (F^-), Nitrato (NO_3^-), Nitrito (NO_2^-), Fosfato y Sulfato en laboratorio, los resultados obtenidos se muestran en la **Tabla 10**, junto con los criterios de calidad admisible para Nitratos y Nitritos establecidos en el TULSMA (2015) para la preservación de la vida acuática y silvestre en cuerpos de agua dulces. Sin embargo, la norma ambiental ecuatoriana no establece parámetros admisibles para Br^- , Cl^- , F^- , fosfatos y sulfatos.

Tabla 10

Resultados de Aniones en mg/L

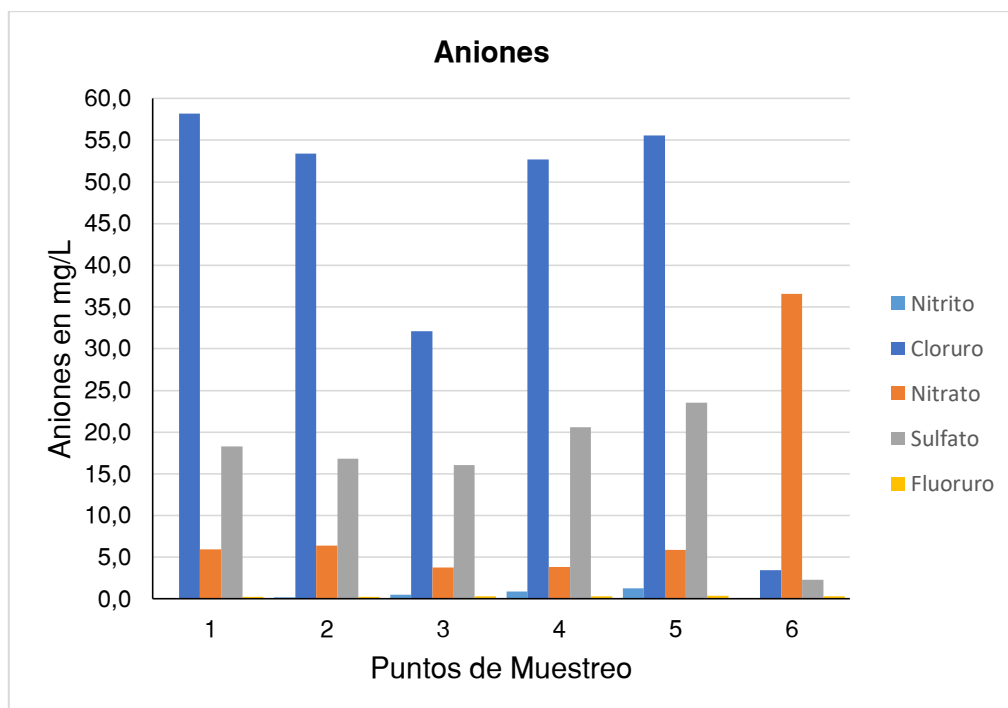
Punto	Bromuro	Cloruro	Fluoruro	Nitrato	Nitrito	Fosfato	Sulfato
1	<L.D.	58,1804	0,2562	5,9664	0,0712	<L.D.	18,2594
2	<L.D.	53,3835	0,2525	6,3968	0,1830	<L.D.	16,8092
3	<L.D.	32,0938	0,3220	3,7941	0,5085	<L.D.	16,0709
4	<L.D.	52,7159	0,3365	3,8576	0,8565	<L.D.	20,5979
5	<L.D.	55,5801	0,3461	5,8676	1,2485	<L.D.	23,5227
6	<L.D.	3,4525	0,2949	36,5828	<L.D.	<L.D.	2,2684
		141,00	1	13,0000	0,2000		

Nota, L.D. Límite de Detección

En la figura 19, se puede contrastar los resultados de aniones obtenidos, debiendo omitir los valores correspondientes a Bromuro y Fosfatos ya que el ensayo arrojó concentraciones menores al límite de detección.

Figura 19

Concentraciones de Aniones en mg/L



En el punto 6 se observa el valor máximo de nitrato con 36,58 mg/L mientras que el valor mínimo se le atribuye al punto 3 con 3,78 mg/L, siendo el criterio de calidad admisible establecidos por el TULSMA de 13 mg/L, exceptuando el último punto cumplen con la norma ambiental ecuatoriana. Analizando los valores de nitrito el valor menor es de 0,071 mg/L en el punto 1 y el mayor valor es de 1,25 mg/L en el punto 5, el criterio de calidad admisible es de 0,20 mg/L, por lo que, el punto 1 y por muy poco el punto 2 cumplen con este parámetro.

El alto contenido de nitrato en el punto 6 puede ser atribuido al uso de fertilizantes con nitrógeno que se utiliza en la agricultura para hacer crecer a las plantas, y a su vez por la presencia de materia orgánica en descomposición, lo que en este proceso aumenta la demanda de oxígeno (Roldan, 2003), como se pudo observar en la **Tabla 8** en donde el punto 6 obtuvo el mayor valor de DQO.

Los valores de cloruro para cada punto del río San Pedro están dentro del parámetro establecido según la Norma de Calidad Ambiental y de Descarga de Efluentes: Recurso Agua cuyo valor mínimo fue de 3,45 mg/L y el valor máximo fue de 58,18 mg/L.

El valor promedio de fluoruro presente en el agua es de 0,30 mg/L, considerando que el valor admisible para uso agrícola establecido por el TULSMA (2015), los valores obtenidos cumplen con la norma ambiental ecuatoriana.

Considerando que la Norma para el Control de la Calidad de los cuerpos de agua de Venezuela establece una concentración máxima de 340 mg/L de sulfatos para aguas destinadas al riego, por lo tanto, los valores obtenidos en el ensayo cumplen con la norma.

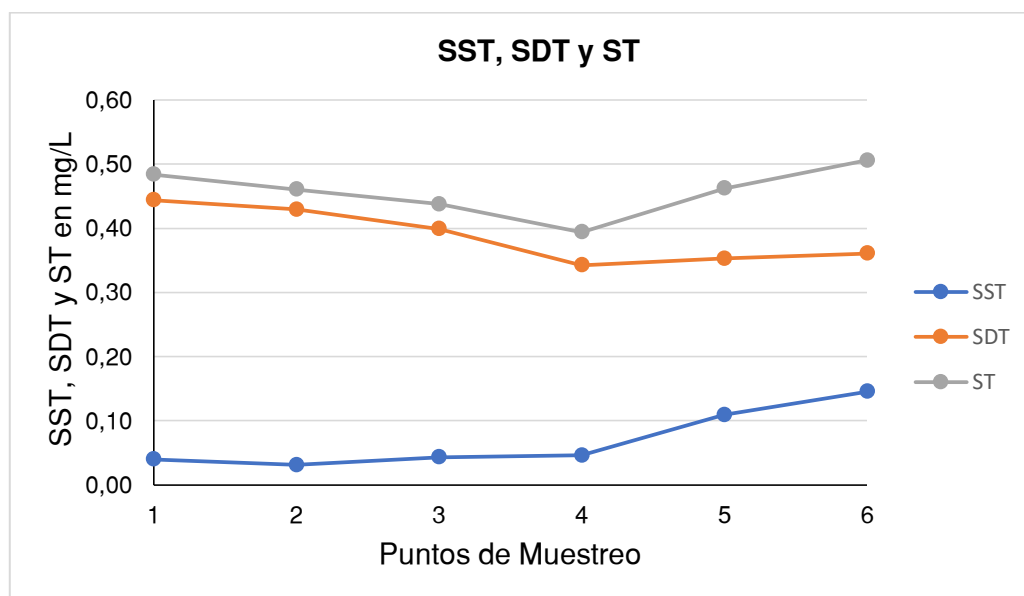
Solidos Suspendidos Totales, Solidos Disueltos Totales y Solitos Totales

Los resultados de Solidos Suspendidos Totales (SST), Solidos Disueltos Totales (SDT) y Solitos Totales (ST), se detallan en la **Tabla 11**, junto con los criterios de calidad admisible establecido por el TULSMA (2015) para la preservación de la vida acuática y silvestre en cuerpo de agua dulce.

Tabla 11*Resultados de SST, SDT y ST*

Punto	SST (mg/L)	SDT (mg/L)	ST (mg/L)
1	0,0397	0,4440	0,4837
2	0,0310	0,4293	0,4603
3	0,0433	0,3990	0,4375
4	0,0463	0,3425	0,3940
5	0,1093	0,3527	0,4620
6	0,1453	0,3607	0,5060
C. Calidad	100	-	1600

En el punto 6 se puede observar que alcanza los mayores valores tanto para SST como para ST, con 0,145 mg/L y 0,51 mg/L respectivamente, cumpliendo por mucho con los valores establecidos en la norma ambiental ecuatoriana. A continuación, en la **Figura 20** se muestra la variación de los valores detallados anteriormente.

Figura 20*Valores de SST, SDT y ST*

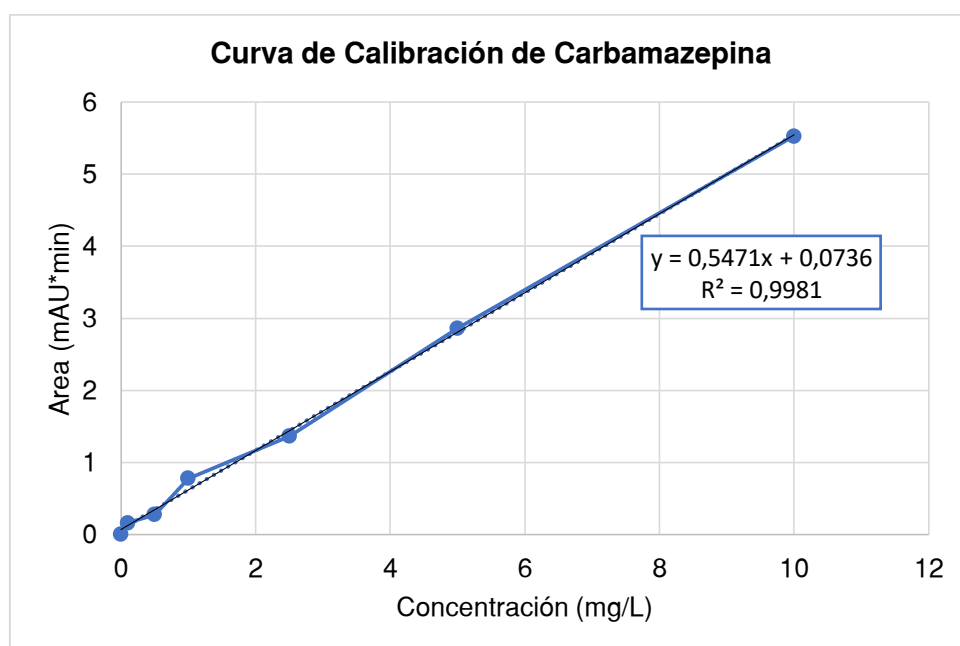
Carbamazepina

Curva de Calibración para Carbamazepina (CBZ)

Para obtener resultados fiables es necesario establecer una curva de calibración, como se muestra en la **Figura 21**, cuya abscisa está dada por las concentraciones de los estándares considerados en las lecturas del HPLC, para la determinación de las concentraciones de carbamazepina (CBZ).

Figura 21

Curva de Calibración de CBZ para lecturas en HPLC



Resultados de Carbamazepina

A continuación, en la **Tabla 12** se muestran los valores de las concentraciones de CBZ, obtenidos mediante cromatografía de alta eficiencia en el muestreo realizado en febrero del 2020, expresados en $\mu\text{g/L}$.

Tabla 12*Resultados Carbamazepina (CBZ) en µg/L*

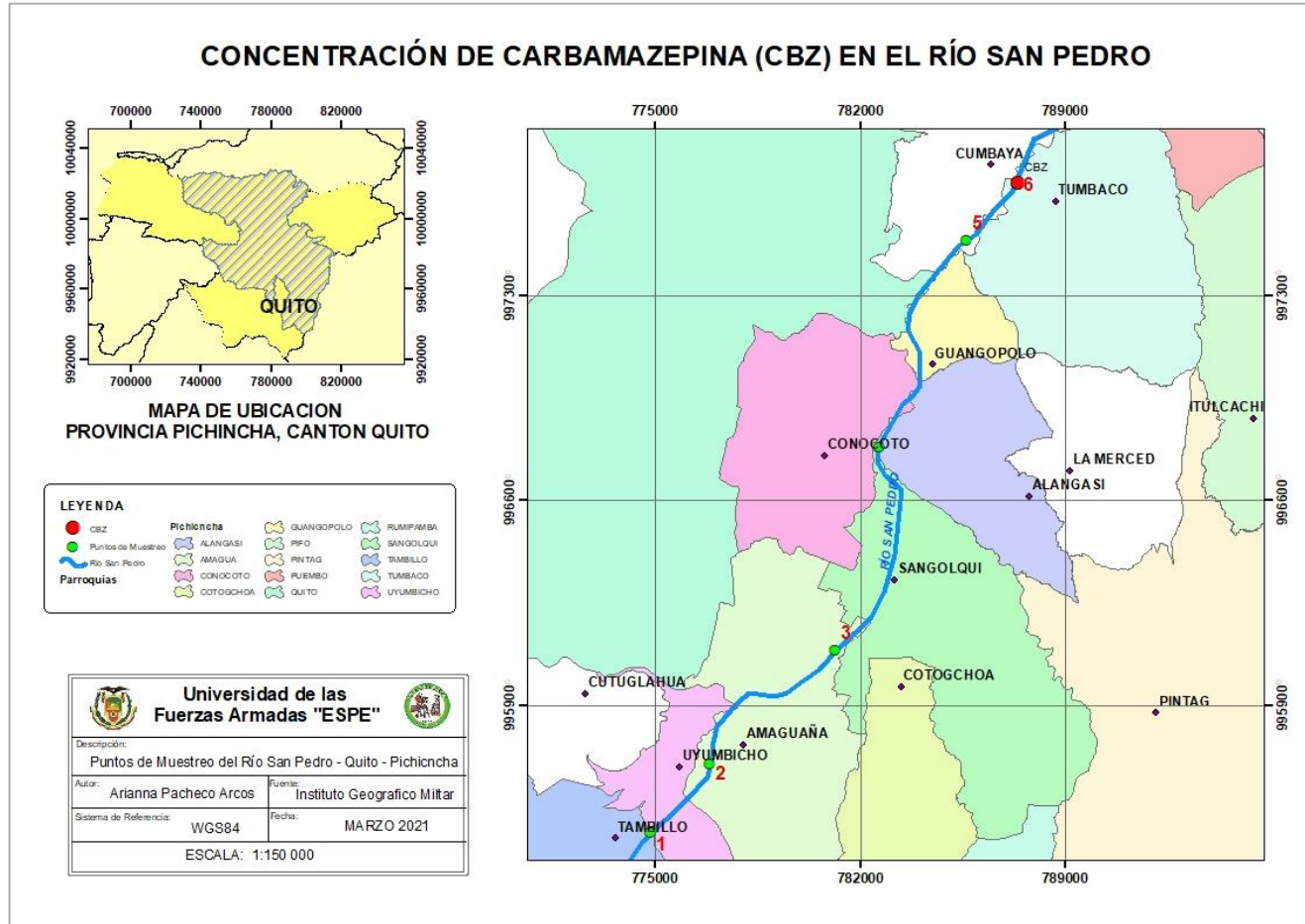
Punto	Carbamazepina (µg/L)
1	<L.D.
2	<L.D.
3	<L.D.
4	<L.D.
5	<L.D.
6	116,6854

Nota, L.D. Límite de Detección

En los puntos 1,2, 3, 4 y 5 se obtuvieron concentraciones por debajo del límite de detección, mientras que en el punto 6 fue de 116,68 µg/L, al contrastar este resultado con los obtenidos por Voloshenko y colaboradores (2015), en donde se obtuvo un valor de 100 µg/L, en el punto de Cumbayá del río San Pedro, se observa la similitud entre resultados, considerando como confiable el dato de CBZ. La presencia de carbamazepina en este punto se le atribuye a su ubicación relativa al Hospital de los Valles en Cumbayá, dado que el efluente de la planta de tratamiento de aguas residuales con la cual cuenta es descargado sobre el río San Pedro, así como a su persistencia en el ambiente y que no es biodegradable con un tiempo de vida media de 195 días (Martinez Garay, 2013). Un estudio realizado por Morcillo (2006) determinó que el fármaco CBZ, no es mutagénico en células de mamíferos sin embargo es considerado carcinogénico en ratas, y es letal para el pez cebrá a concentraciones de 43 µg/L. Este fármaco se puede adherir a los sedimentos de los cuerpos de agua, siendo una amenaza para los organismos que consumen materia orgánica (Santos, y otros, 2010, citado en García, 2020). El porcentaje de remoción en las PTARs de la carbamazepina con procesos de lodos activados según el estudio realizado por Correia & Marcano (2015) en 23 fármacos, fue de 6%. Por ello la necesidad de una alternativa de tratamiento con resultados más eficaces.

Figura 22

Concentraciones de CBZ (g/L) en el tramo de estudio



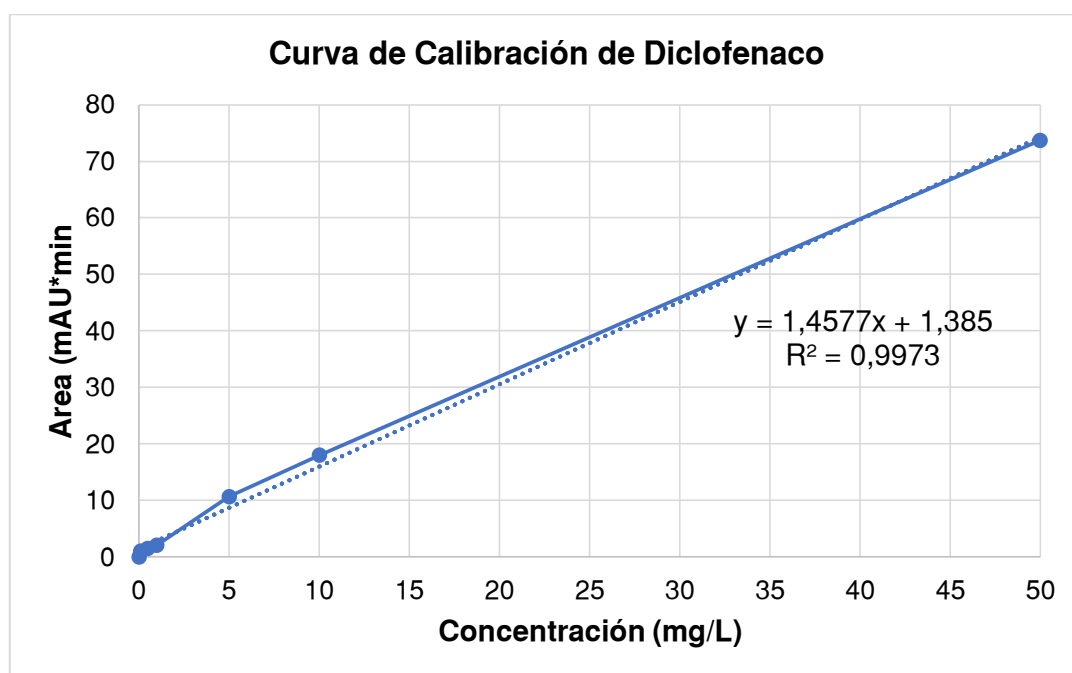
Diclofenaco

Curva de Calibración para Diclofenaco (DCF)

Para el análisis de las concentraciones de DCF, inicialmente se estableció una curva de calibración con los estándares considerados en las lecturas del HPLC, la misma que se muestra en la **Figura 23**.

Figura 23

Curva de Calibración de DCF para lecturas en HPLC



Resultados de Diclofenaco

En la **Tabla 13**, se muestran las concentraciones del fármaco Diclofenaco obtenidos mediante cromatografía líquida de alta eficiencia HPLC, en el muestreo realizado en febrero del 2020, expresados en $\mu\text{g/L}$

Tabla 13*Resultados Diclofenaco (DCF) en µg/L*

Punto	Diclofenaco (µg/L)
1	<L.D.
2	<L.D.
3	<L.D.
4	<L.D.
5	<L.D.
6	<L.D.

Nota, L.D. Límite de Detección

Los resultados obtenidos en el HPLC para las concentraciones de diclofenaco DCF fueron menores al límite de detección para cada uno de los puntos, considerando que el último punto está cerca del Hospital de Los Valles en Cumbayá, es probable que por lo que este fármaco se presente en una concentración más baja que el estándar mínimo considerado para la curva de calibración de diclofenaco que fue de 0,1 mg/L. El estudio realizado por Coreira & Marcano (2015) muestra que la remoción de diclofenaco mediante lodos activados es del 38%. Ensayos de toxicidad realizados en la trucha arcoíris mostraron que, al ser expuesta a una concentración de 1 µg/L produce cambios citológicos en el hígado, branquias y riñones, y con una concentración de 5 µg/L presentaron lesiones renales (Santos, y otros, 2010).

Tratamiento con Nanocompositos de MoS₂/rGo

Noboa (2019), estableció una metodología para la remoción de los fármacos carbamazepina y diclofenaco mediante la aplicación de nanotecnología, partiendo de una síntesis verde de nanopartículas cuyos procesos físico químicos en la producción de nanoestructuras no son potencialmente peligrosos para el medio ambiente y los organismos vivos, debido a que se reemplaza los reactivos peligrosos y costosos con extractos de plantas, frutas, y provenientes de animales como la cochinilla (Cid, Arguello, Romano, Flores, & Pérez, 2012).

Inicialmente se usa el grafeno como soporte para anclar nanopartículas, de manera tal que, se obtiene una actividad catalítica mejorada para las diversas reacciones, es así, que se usa como plantilla para el crecimiento de la nanoestructura de sulfuro de molibdeno (MoS_2) y formar un nuevo híbrido MoS_2/GR en capas. Del grafeno se obtiene el óxido de grafeno mediante su oxidación que rompe sus fuerzas intermoleculares, para lograr la recuperación de la conductividad eléctrica se realiza la reducción del óxido de grafeno obtenido. Finalmente se obtiene el nanocomposito MoS_2/rGO con gran capacidad de la actividad fotocatalítica cuando se irradia con luz ultravioleta con una longitud de onda entre 200 a 400 nm se produce una cadena de reacciones oxidativas-reductoras, lo que hace posible la biodegradación fármacos.

Usando nanocompositos de MoS_2/rGO , y una concentración madre de 4 mg/ml de CBZ y 5 mg/ml de DCF, se obtuvo una remoción máxima de diclofenaco de sodio del 99,94% con una concentración de 3mg/L del nanocomposito a un pH de 4 expuesto a luz solar, con una cinética de degradación a una velocidad de reacción de $0,0925 \text{ min}^{-1}$, mientras que para carbamazepina la máxima remoción fue del 84,14% con una concentración de 100 mg/L del nanocompósito a un pH de 4, expuesta a luz solar, con una cinética de degradación a una velocidad de reacción de $0,0205 \text{ min}^{-1}$ (Noboa Aguirre & Cumbal Flores, 2019)

Capítulo IV

Conclusiones y Recomendaciones

Conclusiones

- Los parámetros físico químicos que cumplen con los criterios de calidad admisibles son, para todos los puntos pH con un promedio de 7,01, para OD 5,58 mg/L en el punto 5 y 5,23 mg/L en el punto 6, respecto a la Conductividad Eléctrica 416 $\mu\text{S}/\text{cm}$ en el punto 4, para temperatura 14,7 °C en el punto 2 y 18,8 °C en el punto 4, en relación a DQO los puntos que cumplen son: 1, 2, 3, 4 y 5 que presentan valores por debajo de los 30 mg/L, para el metal Cu en los puntos 2, 3, 4, 5, y 6 con valores inferiores a 0,25 mg/L; el anión nitrato en los puntos 1, 2, 3, 4 y 5 con valores menores a 7 mg/L; el anión nitrito en los puntos 1, 2 y 4 con valores menores a 0,20 mg/L, SST y ST cumplen el criterio admisible en todos los puntos.
- Se determinó que existe presencia de Carbamazepina únicamente en el punto 6 con 116,68 $\mu\text{g}/\text{L}$, la presencia de este fármaco es un indicador de la contaminación antropogénica producido por los efluentes hospitalarios que recibe en la zona. Diclofenaco presentaría tentativamente valores inferiores a 0,1 $\mu\text{g}/\text{L}$ en el punto 6 ya que en el ensayo se obtuvieron valores inferiores al límite de detección. Tanto para Carbamazepina como para Diclofenaco en los puntos restantes se determinaron concentraciones menores al límite de detección.
- El tratamiento con nanotecnología mediante la aplicación de nanocompositos de MoS_2/rGO es altamente eficaz en la biodegradación de Carbamazepina y Diclofenaco, una concentración de 100 mg/L del nanocomposito bajo la acción fotocatalítica por la luz solar tiene una capacidad de remoción de 84,14% de CBZ y

una concentración de 3 mg/L del nanocomposito en las mismas condiciones es capaz de remover el 99,94% de DCF.

Recomendaciones

- Realizar un monitoreo de los parámetros físico-químicos en los puntos 5 y 6, en época seca y en época lluviosa, para determinar con mayor precisión el grado de contaminación presente en el río San Pedro para este tramo, y su variación con respecto al clima, debiéndose adicionar el parámetro DBO₅ al análisis.
- Se recomienda realizar más estudios en el punto 6 del río San Pedro, específicamente de contaminantes emergentes con un ajuste en la curva de calibración con estándares menores a 0,1 mg/L tanto para Diclofenaco como para Carbamazepina.
- Desde la perspectiva de Ingeniería Civil recomiendo el análisis y prueba piloto para la retención de Carbamazepina y Diclofenaco a partir del tratamiento terciario de una Planta de tratamiento de aguas residuales, asegurando de esta manera la calidad de agua a ser descargada en el cuerpo de agua.

Capítulo V

Bibliografía

- Aeas. (2019). GUIA PARA EL FUNCIONAMIENTO DE LOS LABORATORIOS DE ENSAYO DE AGUAS. *CRITERIOS PARA LA TOMA DE MUESTRAS*.
Obtenido de
https://www.asoaeas.com/sites/default/files/Documentos/Parte%20III%20Gu%C3%ADa%20AEAS%20Toma%20de%20Muestras_revisi%C3%B3n%201%20abril%202019.pdf
- Al-Hadithi, N., Saad, B., & Grote, M. (2011). A solid microextraction method for the liquid chromatographic determination of trace diclofenac, ibuprofen and carbamazepine in river water. *Microchim Acta*, 31-37.
- Álvarez Torrellas, S., Ovejero, G., & García Rodríguez, J. (febrero de 2017). Eliminación de contaminantes emergentes de las aguas residuales. *Investigación y Ciencia*, 12-14.
- APHA, (., AWWA, (., & WPCF, (. (1995). *Métodos Normalizados para el análisis de aguas potables y residuales*. Madrid: Díaz de Santos S.A.
- Armijos, J. A. (1997). Absorción, distribución y eliminación de los fármacos. *Farmacología humana*, 67-70.
- ATSDR. (agosto de 2005). *Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades*. Obtenido de Resumen de Salud Pública, Níquel:
https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs15.pdf
- Badilla, H., Viquez, C., & Zamora, E. (2005). Evaluación de las Fuentes de Agua Potable de la Ciudad de Grecia. *Taller de Diseño Escuela de Ingeniería Civil*.
- Barceló, D. (02 de Diciembre de 2003). Emerging pollutants in water analysis. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 22(10), 14-16.
- Carbajo, J. (2013). Aplicación de la fotocatalisis solar a la degradación de contaminantes orgánicos en fase acuosa con catalizadores nano estructurados de TiO₂.
- Carrera, G. (2011). *Modelación de oxígeno disuelto y materia orgánica y su influencia en la distribución y diversidad de indicadores bentónicos de la*

cuenca del río san pedro en el tramo amaguaña-Guangopolo. Sangolqui, Ecuador: Escuela Politecnica del Ejercito.

- Castañé, P., Topalián, M., Cordero, R., & Salibián, A. (2003). Influencia de la especiación de los metales pesados en medio acuático como determinante de su toxicidad. *Rev. Toxicol*, 20, 13-18.
- Castañeda, R., Foladori, G., Silva, S. L., Lau, E. Z., & Belmont, E. R. (2018). Panorama de la investigación y desarrollo de las nanotecnologías para el tratamiento de agua en México. *Posgrado y Sociedad*, 16(1), 71-88.
- Chavez Lizarraga, G. A. (2018). Nanotecnología una alternativa para el tratamiento de aguas residuales: Avances, Ventajas y Desventajas. *Selva Andina Research Society*, 9(1), 52-61.
- Cid, E., Arguello, A., Romano, A., Flores, C., & Pérez, M. (2012). Síntesis y caracterización de grafeno. *Universidad Nacional Autónoma de México*, 3.4.
- Consejo Nacional de Recursos Hídricos*. (2002). Obtenido de División Hidrográfica del Ecuador:
http://intranet.comunidadandina.org/Documentos/Reuniones/DTrabajo/DG_REG_EMAB_IX_dt_3_Ax2.pdf
- Coreira, A., & Marcano, L. (2015). Presencia y eliminación de compuestos farmacéuticos en plantas de tratamientos de aguas residuales. Revisión a nivel mundial y perspectiva nacional. *BOLETÍN DE MALARIOLOGÍA Y SALUD AMBIENTAL*, 55(1), 1-18.
- Correira, A., & Marcano, L. (2015). Presencia y eliminación de compuestos farmacéuticos en plantas de tratamientos de aguas residuales. Revisión a nivel mundial y perspectiva nacional. *Scielo*.
- De Bievre, B., Coello, J., De Keizer, O., & Maljaars, P. (2008). Modelo Hidrológico de la Hoya de Quito, Proyecto Manejo Integrado de los Recursos Hídricos en la Hoya de Quito. . Ecuador: UICN-Sur.
- Duphil, D., Bastide, S., & Levy-Clement, C. (2002). Chemical synthesis of molybdenum disulfate nanoparticles in a organic solution. *Mater. Chem*, 2430-2432.

- Elorriaga, Y., Marino, D., Carrquiriborde, P., & Ronco, A. (2012). Human Pharmaceuticals in Wastewaters from Urbanized Areas of Argentina. *ResearchGate*.
- Faña, B. J. (2002). Evaluación Rápida de la Contaminación Hídrica. *Grupo Hidro-ecológico Nacional, Inc. (G.H.e.N)*.
- Faña, J. N. (2000). *Evaluación Rápida de la Contaminación Hídrica*. (I. (. Grupo Hidro-ecológico Nacional, Editor) Obtenido de Índices de Contaminación Hídrica y Software Ichs I-p para la Determinación Automática de los Niveles de Contaminación de las Aguas de Ríos y de Uso Común: <http://www.ambiente-ecologico.com/067-02-2000/juannicolasfania67.htm>
- Feoktistova Victorava, L., & Clark Feoktistova, Y. (agosto de 2018). El metabolismo del cobre. Sus consecuencias para la Salud. *Medisur Revista de Ciencias Médicas de Cienfuegos*, 16(4), 579-587. Obtenido de MediSur Revista de Ciencias Medicas de Cienfuegos: <http://scielo.sld.cu/pdf/ms/v16n4/ms13416.pdf>
- Figueruelo, & M. Dávila. (2004). Química física del ambiente y de los procesos medioambientales. *Reverté S.A.*, 570.
- Gallego, A., Garcinuño, R., & Morcillo, M. (2012). *Experimentación en química analítica*. Madrid, España: UNED.
- Gan, T. (2010). Diclofenac: an update on its mechanism of action and safety profile. *Current medical research and opinion.*, 26(7), 1715-1731.
- García Gómez, C., Gortáres Moroyoqui, P., & Drogui, P. (2011). Contaminantes emergentes: efectos y tratamientos de remoción. *Química Viva*, 2-3.
- Gelover Santiago, S. (2013). *Eliminación de contaminantes orgánicos emergentes mediante fotocatalisis heterogénea con TiO2, empleando luz solar*. Obtenido de <http://repositorio.imta.mx/bitstream/handle/20.500.12013/1386/TC-1307.1.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- Gobierno de Pichincha. (2015). Obtenido de Ríos de la provincia de Pichincha.: <http://www.pichincha.gob.ec/pichincha/datos-de-la-provincia/item/8-riosde-la-provincia.html>
- Gortáres, P., & Alvarez, L. H. (Diciembre de 2012). Contaminantes Emergentes y Tecnologías de Remoción en Aguas Residuales Nota Editorial. *Consejo de*

Ciencia y Tecnología del Estado de Guanajuato, 7(90), 1161-1230. Obtenido de <https://sices.guanajuato.gob.mx/resources/ideas/ebooks/90/descargas.pdf>

Guevara, M. (2010). AISLAMIENTO E IDENTIFICACIÓN DE MICROORGANISMOS SOLUBILIZADORES DE POTASIO A PARTIR DE MUESTRAS DE SUELO Y RAÍCES DE CULTIVOS DE ALCACHOFA DE LA LOCALIDAD DE LA REMONTA, CANTÓN CAYAMBE. *Tesis de Grado*, xiii.

Hahn, F. (2006). Monitoreo de la calidad del agua en el río Texcoco mediante sensores selectivos de iones. *Agrociencia*, 40(3), 277-278.

Hallare, A., Kohler, H., & Triebkorn, R. (2004). Developmental toxicity and stress protein responses in zebrafish embryos after exposure to diclofenac and its solvent. *DMSO Chemosphere*, 659-666.

Harsdted, R., & Laumond, R. (1980). Zinc, Copper and cadmium in zooplankton from the N. W. Mediterranean. *Mar. Poll. Bull.*, 11(5), 133-138.

Hernández, J., Barbazán, M., & Perdomo, C. (1997). "Potasio." Manejo de la fertilidad en producciones extensivas (Cereales y pasturas). *Montevideo: Facultad de Agronomía*, 29-33.

Huang, H., Huang, J., Liu, W., Fang, Y., & Liu, Y. (2017). Ultradispersed and single-layered MoS₂ nanoflakes strongly coupled with graphene: an optimized structure with high kinetics for the hydrogen evolution reaction. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 39380-39390.

Ikehata, N., & Naghashkar, J. (s.f.). Degradation of Aqueous Pharmaceuticals by Ozonation and Advanced Oxidation Processes. *Science & Engineering*, 353-414.

Jjembra, P. K. (2008). *The occurrence and fate of pharmaceuticals and personal care product in the environment*. USA: Wiley & Sons.

Kitamura, A., Suzuki, T., Sanoh, S., Kohta, R., Jinno, N., & Sugihara, K. (2005). Comparative Study of the Endocrine-Disrupting Activity of Bisphenol A and 19 Related Compounds. *Toxicological Sciences*, 84(2), 249-259.

Lenntech. (2007). *Arsénico, propiedades químicas y efectos sobre la salud y el medio ambiente*. Obtenido de <http://www.lenntech.com/espanol.htm>

Martinez Garay, A. Y. (Diciembre de 2013). CUANTIFICACIÓN DE CARBAMAZEPINA EN EFLUENTES HOSPITALARIOS POR

CROMATOGRAFÍA DE LÍQUIDOS DE ALTA RESOLUCIÓN Y DETERMINACIÓN DE LA CINÉTICA DE DEGRADACIÓN. [Tesis de Maestría] Universidad Autónoma de México.

Mazari, M. (2012). Agricultura y contaminación del agua, Rosario Pérez Espejo y Alonso Aguilar (coords.). *Scielo*, 45(177), 200.

McFarland, M., & Dozier, M. (2004). *Problemas del agua potable: El hierro y el manganeso*. Obtenido de Cooperative de Texas Extensión, El Sistema Universitario Texas A & M.:
<https://texaswater.tamu.edu/resources/factsheets/l5451sironandman.pdf>

Mena, M. E. (2013). "ELABORACIÓN DE UN PLAN DE MANEJO COMO PROPUESTA DE RECUPERACIÓN PARA EL ESTERO VALENCIA, PROVINCIA DE LOS RÍOS. *Universidad Técnica Estatal de Quevedo*.

Merk, S., & Dohme. (1998). Manuel Merck de Información Médica para el Hogar. *España*, 613, 638.

MIC. (2009). *MIC Manejo Integrado de Cuencas en la Región Andina*. Obtenido de Aportes del Programa MIC a la gestión y generación de conocimientos. Sistematización de la experiencia (2005-2008):
<http://www.inwent.org.pe/mic/sistematizacion-MIC-2005-2008.pdf>

Morcillo, J. (2006). Análisis y distribución de principios activos farmacológicos en los procesos convencionales de depuración de aguas residuales urbanas. *Universidad de Sevilla*.

Navarro, J., Aguilar, A., & López-Moya, J. (2007). Aspectos bioquímicos y genéticos de la tolerancia y acumulación de metales pesados en plantas. *Revista Científica de Ecología y Medio Ambiente*, 16(2), 10-25. Obtenido de <https://revistaecosistemas.net/index.php/ecosistemas/article/view/125>

Noboa Aguirre, A. G., & Cumbal Flores, L. H. (2019). Síntesis de nanocompuestos de MoS₂/rGO y determinación de su actividad fotocatalítica en la remoción de carbamazepina y diclofenaco. *Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE*.

Pacheco Ávila, J., & Cabrera Sansores, A. (2003). Fuentes principales de nitrógeno de nitratos. *Revista Académica Ingeniería*, 7(2), 47-48. Obtenido de <https://www.redalyc.org/pdf/467/46770204.pdf>

- Petrovic, M., DíazA., Ventura, F., & Barceló, D. (2003). Occurrence and removal of estrogenic short-chain ethoxy nonylphenolic compound and their halogenated derivatives during drinking water production. *Environmental Science & Technology*, 27, 4442-4448.
- Quesada, I., Jauregui, U., & Delmas, H. (2014). Contaminación de las aguas con productos farmacéuticos. Estrategias para enfrentar la problemática. *CENIC Ciencias Biológicas*.
- Ramírez Zavala, J. J., & Arias Hernandez, L. A. (2017). IMPORTANCIA DE LA DIFUSIÓN DE LA CULTURA DEL AGUA EN ESTUDIANTES DE LA DIVISIÓN DE INGENIERÍAS DEL CAMPUS GUANAJUATO. *JOVENES EN LA CIENCIA*, 3(2), 2362.
- Rivera Pacas, M. L. (2007). *VALIDACIÓN DEL MÉTODO DE CROMATOGRAFÍA IÓNICA DE LOS ANIONES FLUORURO, CLORURO, NITRATO, NITRITO, BROMURO, FOSFATO, SULFATO Y BROMATOS EN MUESTRAS DE AGUA*. Obtenido de Universidad de El Salvador:
<http://ri.ues.edu.sv/id/eprint/4912/1/16100186.pdf>
- Robledo Zacarías, V. H., Velázquez Machuca, M. A., Motañez Soto, J. L., Pimentel Equihua, J. L., Vallejo Cardona, A. A., López Calvillo, M. D., & Venegas González, J. (2017, mayo). HIDROQUÍMICA Y CONTAMINANTES EMERGENTES EN AGUAS RESIDUALES URBANO INDUSTRIALES DE MORELIA, MICHOACÁN, MÉXICO. *Revista internacional de contaminación ambiental*, 33(2), 221-235.
- Rodríguez, A., Letón, P., Rosal, R., Dorado, M., Villar, S., & Sanz, J. (2006). Tratamientos avanzados de aguas residuales industriales. *CITME*, 2.
- Rodríguez, J. (2009). Parámetros fisicoquímicos de dureza total en calcio y magnesio, pH, conductividad y temperatura del agua potable analizados en conjunto con las Asociaciones Administradoras del Acueducto, (ASADAS), de cada distrito de Grecia, cantón de Alajuela, noviembre. *Revista Pensamiento Actual, Universidad de Costa Rica*, 9(12-13), 128-129.
- Roldan, G. (2003). Bioindicación de la calidad del agua en Colombia: Uso del método BMW`P/ Col. 1-170.

- Santos, L., Araújo, A., Fachini, A., Pena, A., C, D., & Montenegro, M. (2010). Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment. *Journal of Hazardous Materials*, 175, 45-95.
- Singler, & Bauder. (s.f.). *Nitrato y Nitrito*. Obtenido de Universidad Estatal de Montana: <https://goo.gl/rjwCCB>
- Smith, E. (2008). The zinc industry. *Bazaar*, 139.
- Soto, J. F. (2019). La dureza del agua como indicador básico de la presencia de incrustaciones en instalaciones domésticas sanitarias. *Ingeniería, Investigación y Tecnología*, 11(2), 167-177.
- Standar Methods. (1912). Standard methods for the examination water and wastewater Chemical Oxygen Demand - 5220 D Colorimetric Method. 2. American Public Health Association.
- Tadeo, J. L., Sánchez, C., Albero, B., García, A. I., & Pérez, R. A. (2012). Analysis of emerging organic contaminants in environmental solid samples. *Centr. Eur. J. Chem.*, 10(3), 480-520.
- TULSMA. (2015). Norma de Calidad Ambiental y de Descarga de efluentes al recurso agua. *Anexo I del Libro VI del Texto Unificado de Legislación Secundaria del Ministerio del Ambiente*, 288-303.
- Urbina, R. O. (2018). EVALUACIÓN DE LA EFICIENCIA DE LA PLANTA DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES DE LA UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS-ESPE. Sangolquí: Maestría en Auditoría Ambiental.
- Valencia Espinoza, C. E. (2005). *Química del Hierro y manganeso en el agua, métodos de remoción*. Obtenido de Doctoral dissertation, Tesis de Licenciatura, Universidad de Cuenca, Escuela de Ingeniería Civil, Cuenca.[online] 2011: <https://dspace.ucuenca.edu.ec/bitstream/123456789/754/1/ti881.pdf>
- Varo, P. J., Lopez, C. M., Cases, V. P., & Ramírez, M. L. (2016). *Presencia de contaminantes emergentes en aguas naturales*. Obtenido de Instituto Universitario del Agua y de las Ciencias Ambientales: http://www.agroambient.gva.es/documents/163005665/163975683/UA_Presencia+contaminantes+emergentes+en+aguas+naturales.pdf/bd71c431-e80b-4810-9870-03fad0420fa4

- Vega Gonzalez, J. (2012). *Nivel de contaminacion por metales pesados (Pb, Cu, Hg, As y Fe) en el río El Toro, Distrito de Huamachuco de la provincia de Sanchez Carrion, durante el año 2009-2010*. Obtenido de <http://dspace.unitru.edu.pe/bitstream/handle/UNITRU/5812/Tesis%20Maestr%C3%ADa%20-%20Juan%20Vega%20Gonz%C3%A1les.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- Verlicchi, P., Aukidy, A., Galletti, M., & Petrovic. (2012). Hospital effluent: Investigation of the concentrations and distribution of pharmaceuticals and environmental risk assessment. *Science of The Total Environment*, 109-118.
- Voloshenko-Rossin, A., Gasser, G., Cohen, K., Gun, J., Cumbal-Flores, L., Sarabia, F., . . . Lev, O. (2015). Emerging pollutants in the Esmeraldas watershed in Ecuador: discharge and attenuation of emerging organic pollutants along the San Pedro–Guayllabamba-Esmeraldas rivers. *Environmental Science Processes & Impacts*, 17(1), 41-53.
- W. Keller, & J.R. Pitblade. (1986). Water quality changes in Sudbury area lakes: a comparison of synoptic surveys in 1974-1976 and in 1981-1983. *Water, Air and Soil Pollution*, 29, 285.