



# ESPE

UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS  
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA

**Contaminantes emergentes, diclofenaco y carbamazepina en el río Machángara, Quito  
DM, análisis de remoción mediante nano adsorción y diseño de la fase de retención  
para adaptarse a una planta de tratamiento de aguas residuales**

Ibarra Burgos, Raquel

Vicerrectorado de Investigación, Innovación y Transferencia de Tecnologías

Centro de Posgrados

Maestría en Sistemas de Gestión Ambiental

Trabajo de titulación, previo a la obtención del título de Magister en Sistemas de Gestión  
Ambiental

Ing. Bolaños Guerrón, Darío Roberto, PhD.

20 de noviembre del 2021

## Copyleaks



Tesis Raquel Ibarra para Copyleaks.pdf

Scanned on: 17:33 December 16, 2021 UTC



Overall Similarity Score



Results Found



Total Words in Text

Identical Words	581
Words with Minor Changes	75
Paraphrased Words	463
Ommited Words	0



Website | Education | Businesses



**VICERRECTORADO DE INVESTIGACIÓN, INNOVACIÓN Y  
TRANSFERENCIA DE TECNOLOGÍA  
CENTRO DE POSGRADOS**

**CERTIFICACIÓN**

Certifico que el trabajo de titulación, **"Contaminantes emergentes, diclofenaco y carbamazepina en el río Machángara, Quito DM, análisis de remoción mediante nano adsorción y diseño de la fase de retención para adaptarse a una Planta de tratamiento de aguas residuales"** fue realizado por la señorita **Ibarra Burgos, Raquel** el mismo que ha sido revisado y analizado en su totalidad, por la herramienta de verificación de similitud de contenido; por lo tanto cumple con los requisitos legales, teóricos, científicos, técnicos y metodológicos establecidos por la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, razón por la cual me permito acreditar y autorizar para que lo sustente públicamente.

Sangolquí, 20 de noviembre del 2021



Firmado electrónicamente por:  
**DARIO ROBERTO  
BOLANOS GUERRON**

.....  
Ing. Bolaños Guerrón, Darío Roberto, PhD.

Director

C.C.: 1715206593



**VICERRECTORADO DE INVESTIGACIÓN, INNOVACIÓN Y  
TRANSFERENCIA DE TECNOLOGÍA  
CENTRO DE POSGRADOS**

**RESPONSABILIDAD DE AUTORÍA**

Yo **Ibarra Burgos, Raquel**, con cédula de ciudadanía N° 100349320-0, declaro que el contenido, ideas y criterios del trabajo de titulación: **Contaminantes emergentes, diclofenaco y carbamazepina en el río Machángara, Quito DM, análisis de remoción mediante nano adsorción y diseño de la fase de retención para adaptarse a una Planta de tratamiento de aguas residuales** es de mi auditoría y responsabilidad, cumpliendo con los requisitos legales, teóricos, científicos, técnicos y metodológicos establecidos por la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, respetando los derechos intelectuales de terceros y referenciando las citas bibliográficas.

**Sangolquí, 20 de noviembre del 2021**

.....  
Ibarra Burgos, Raquel

C.C.: 100349320-0



**VICERRECTORADO DE INVESTIGACIÓN, INNOVACIÓN Y  
TRANSFERENCIA DE TECNOLOGÍA  
CENTRO DE POSGRADOS**

**AUTORIZACIÓN DE PUBLICACIÓN**

Yo **Ibarra Burgos, Raquel**, con cédula de ciudadanía N° 100349320-0, autorizo a la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE publicar el trabajo de titulación: **Contaminantes emergentes, diclofenaco y carbamazepina en el río Machángara, Quito DM, análisis de remoción mediante nano adsorción y diseño de la fase de retención para adaptarse a una Planta de tratamiento de aguas residuales** en el Repositorio Institucional, cuyo contenido, ideas y criterios son de mi responsabilidad.

**Sangolquí, 20 de noviembre del 2021**

.....  
Ibarra Burgos, Raquel

C.C.: 100349320-0

## **Dedicatoria**

Este trabajo está dedicado a mis padres, que han dado todo para que yo pueda alcanzar mis sueños y metas.

A mis hermanos por ser mis compañeros de vida.

## **Agradecimiento**

Agradezco a mis padres por su amor, cariño, apoyo y ayuda, me han sabido guiar por el camino de la vida.

A mis hermanos por compartir conmigo gratos momentos y brindarme su apoyo incondicional.

A las personas que me prestaron su ayuda para culminar con este trabajo, sin ustedes esto no hubiera sido posible.

A las personas con las que compartí el salón de clases. En especial a Karen y Mary gracias por su amistad y por cada anécdota vivida.

Al Ing. Darío Bolaños, por darme la oportunidad de fortalecer mis conocimientos con su guía y experiencia a lo largo del desarrollo de este proyecto.

A la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, al CENCINAT por su total colaboración y apertura con mi proyecto.

## Índice de Contenidos

	<b>Página</b>
<b>Certificado Copyleaks</b> .....	2
<b>Certificado del Director</b> .....	3
<b>Responsabilidad de Autoría</b> .....	4
<b>Autorización de Publicación</b> .....	5
<b>Dedicatoria</b> .....	6
<b>Agradecimiento</b> .....	7
<b>Índice de Contenido</b> .....	8
<b>Índice de Tablas</b> .....	12
<b>Índice de Figuras</b> .....	14
<b>Resumen</b> .....	17
<b>Abstract</b> .....	18
<b>Capítulo I: Introducción</b> .....	19
Antecedentes .....	19
Alcance .....	20
Planteamiento del problema .....	21
Justificación e Importancia .....	24
Objetivos .....	26
<i>Objetivo General</i> .....	26
<i>Objetivos Específicos</i> .....	26
Revisión bibliográfica .....	27
<i>Aguas residuales vertidas en cuerpos de agua dulce</i> .....	28
<i>Propiedades y características de las aguas residuales</i> .....	29
<i>Carbamazepina (CBZ)</i> .....	31
<i>Diclofenaco (DCF)</i> .....	32
<i>Tratamiento de aguas con nanotecnología</i> .....	33



<b>Capítulo II: Materiales y Métodos</b> .....	35
Área de estudio e influencia .....	35
Muestreo .....	36
Caracterización Físicoquímica .....	43
<i>Parámetros in situ</i> .....	43
<i>Temperatura, pH</i> .....	43
<i>Conductividad eléctrica</i> .....	44
<i>Determinación de SST, SDT, ST y sólidos sedimentables</i> .....	44
<i>Sólidos suspendidos totales (SST)</i> .....	45
<i>Sólidos totales disueltos (SDT)</i> .....	46
<i>Sólidos totales (ST)</i> .....	46
<i>Sólidos sedimentables</i> .....	47
<i>Determinación de turbidez (2130)</i> .....	48
<i>Determinación de dureza (2340 C)</i> .....	49
<i>Determinación de aniones (4110)</i> .....	49
<i>Determinación de metales pesados (3111)</i> .....	51
Determinación de carbamazepina y diclofenaco .....	52
<i>Curva de calibración</i> .....	52
<i>Lectura y reparación de las muestras en el HPLC-UV</i> .....	53
Evaluación de alternativas de remoción de carbamazepina y diclofenaco en agua mediante el uso de nanotecnología .....	54
<i>Obtención de nanocompuestos</i> .....	55
<i>Preparación de óxido de grafeno GO</i> .....	55
Obtención de extracto de cochinilla .....	55
<i>Síntesis de nanocompuestos de plata</i> .....	56
<i>Síntesis de nanocompuestos de paladio</i> .....	56
<i>Síntesis de nano estructuras de MoS<sub>2</sub></i> .....	57

<i>Síntesis de nanocompuestos de MoS<sub>2</sub>/rGO</i> .....	58
Degradación de contaminantes emergentes .....	58
<i>Ensayos de degradación de fármacos mediante el uso de luz natural o un simulador artificial</i> .....	58
<i>Análisis de la degradación de fármacos mediante el uso de nanocompuestos</i> .....	59
Diseño teórico de la fase de retención para adaptarse a una PTAR .....	60
<i>Definición del diagrama de flujo</i> .....	60
<i>Dimensionamiento de equipos</i> .....	60
<b>Capítulo III: Resultados y Discusión</b> .....	61
Caracterización Físicoquímica .....	61
<i>Temperatura</i> .....	61
<i>Potencial hidrógeno</i> .....	62
<i>Conductividad eléctrica</i> .....	64
Sólidos suspendidos totales (SST), sólidos totales disueltos (SDT) y sólidos totales (ST) .....	66
<i>Sólidos sedimentables</i> .....	68
Determinación de turbidez .....	69
Determinación de dureza total .....	71
Determinación de aniones .....	72
Determinación de DQO .....	75
Determinación de metales .....	76
Determinación de carbamazepina y diclofenaco .....	78
<i>Curva de calibración-Carbamazepina</i> .....	78
<i>Curva de calibración-Diclofenaco</i> .....	81
Evaluación de alternativas de remoción de carbamazepina y diclofenaco en agua mediante el uso de nanotecnología .....	84

<i>Obtención de nanocompuestos</i> .....	84
<i>Preparación del óxido de grafeno (GO)</i> .....	84
<i>Obtención del extracto de cochinilla</i> .....	85
<i>Síntesis de nanocompósitos de plata</i> .....	85
<i>Síntesis de nanocompósitos de paladio</i> .....	86
<i>Síntesis de nanocompósitos de MoS<sub>2</sub>/rGO</i> .....	87
Degradación de contaminantes emergentes .....	88
<i>Ensayos de degradación de fármacos mediante el uso de luz natural o un simulador artificial</i> .....	88
<i>Análisis de la degradación de fármacos mediante el uso de nanocompósitos</i> .....	91
Diseño teórico de la fase de retención para adaptarse a una PTAR .....	94
<i>Definición del diagrama de flujo</i> .....	94
<i>Dimensionamiento de equipos</i> .....	95
<i>Características del tanque con agitación mecánica</i> .....	95
<i>Características de una fuente externa magnética</i> .....	97
<b>Capítulo IV: Conclusiones</b> .....	98
<b>Referencias Bibliográficas</b> .....	99

## Índice de Tablas

		<b>Página</b>
<b>Tabla 1</b>	Coordenadas UTM de los puntos de muestreo en el río Machángara	38
<b>Tabla 2</b>	Concentraciones de estándares correspondientes a la CBZ .....	52
<b>Tabla 3</b>	Concentraciones de estándares correspondientes al DCF .....	53
<b>Tabla 4</b>	Parámetros considerados para la lectura de CBZ y DCF .....	54
<b>Tabla 5</b>	Parámetros considerados para la síntesis de nanocompuestos .....	57
<b>Tabla 6</b>	Soluciones sintéticas madre de CBZ y DCF .....	59
<b>Tabla 7</b>	Concentración de fármacos en soluciones sintéticas .....	59
<b>Tabla 8</b>	Temperatura en los puntos de muestreo del río Machángara .....	61
<b>Tabla 9</b>	Potencial hidrógeno en los puntos de muestreo del río Machángara .....	63
<b>Tabla 10</b>	Conductividad eléctrica en los puntos de muestreo del río Machángara ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) .....	65
<b>Tabla 11</b>	Sólidos suspendidos totales (SST), sólidos totales disueltos (SDT) y sólidos totales (ST) en los puntos de muestreo del río Machángara .....	66
<b>Tabla 12</b>	Sólidos sedimentables en los puntos de muestreo del río Machángara (mL/L) .....	68
<b>Tabla 13</b>	Turbidez en los puntos de muestreo del río Machángara (NTU) ....	70
<b>Tabla 14</b>	Dureza en los puntos de muestreo del río Machángara .....	71
<b>Tabla 15</b>	Aniones presentes en los puntos de muestreo del río Machángara (mg/L) .....	73
<b>Tabla 16</b>	Demanda química de oxígeno en los puntos de muestreo del río Machángara .....	75
<b>Tabla 17</b>	Metales presentes en los puntos de muestreo del río Machángara	76

<b>Tabla 18</b>	Concentración de CBZ en los puntos de muestreo del río Machángara .....	79
<b>Tabla 19</b>	Concentración de DCF en los puntos de muestreo del río Machángara .....	82
<b>Tabla 20</b>	Resultados de las condiciones de preparación de nanocompuestos de Ag a pH 5 y pH 12 .....	86
<b>Tabla 21</b>	Resultados de las condiciones de preparación de Pd-NCs a pH 8 y pH 12 .....	86
<b>Tabla 22</b>	Resultados de degradación de DCF con luz artificial y natural mediante el uso de nanocompuestos de Ag, Pd y Mo respectivamente .....	88
<b>Tabla 23</b>	Resultados de degradación de CBZ con luz artificial y natural mediante el uso de nanocompuestos de Ag, Pd y Mo respectivamente .....	90
<b>Tabla 24</b>	Resultados del análisis de cinética de degradación de CBZ y DFC	91
<b>Tabla 25</b>	Parámetros considerados para el diseño teórico de la fase de retención de fármacos .....	94
<b>Tabla 26</b>	Características del tanque con agitación para la retención de fármacos con NCs .....	96
<b>Tabla 27</b>	Características del impulsor del tanque .....	96

## Índice de Figuras

		<b>Página</b>
<b>Figura 1</b>	Estructura orgánica de la carbamazepina .....	32
<b>Figura 2</b>	Estructura orgánica del diclofenaco .....	33
<b>Figura 3</b>	Clasificación de las nanopartículas adsorbentes .....	34
<b>Figura 4</b>	Cuenca hidrográfica de análisis .....	35
<b>Figura 5</b>	Puntos de muestreo en el río Machángara .....	37
<b>Figura 6</b>	Punto de muestreo 1, Entrada de la PTAR Quitumbe .....	38
<b>Figura 7</b>	Punto de muestreo 2, Salida de la PTAR Quitumbe .....	39
<b>Figura 8</b>	Punto de muestreo 3, Hospital del IESS Sur .....	39
<b>Figura 9</b>	Punto de muestreo 4, El Recreo (Rodrigo Torres) .....	40
<b>Figura 10</b>	Punto de muestreo 5, Villaflores (Av. Rodrigo Chávez) .....	40
<b>Figura 11</b>	Punto de muestreo 6, Puente Sena .....	41
<b>Figura 12</b>	Punto de muestreo 7, La Tolita .....	41
<b>Figura 13</b>	Punto de muestreo 8, Guápulo .....	42
<b>Figura 14</b>	Punto de muestreo 9, Av. Oswaldo Guayasamín .....	42
<b>Figura 15</b>	Punto de muestreo 10, Cumbaya .....	43
<b>Figura 16</b>	Espectrofotómetro portátil HACH .....	45
<b>Figura 17</b>	Cápsulas de porcelana disponibles para la determinación de ST .....	47
<b>Figura 18</b>	Conos Imhoff para la determinación de sólidos sedimentables	48
<b>Figura 19</b>	Colores indicativos de la presencia de nitratos y nitritos con los reactivos del espectrofotómetro HACH .....	50
<b>Figura 20</b>	Muestras preparadas (concentradas y filtradas) en viales de 1,5 mL .....	53
<b>Figura 21</b>	Resultados obtenidos de temperatura en el muestreo del río Machángara .....	62

<b>Figura 22</b>	Resultados obtenidos del potencial hidrógeno en el muestreo del río Machángara .....	63
<b>Figura 23</b>	Resultados obtenidos de la conductividad eléctrica en el muestreo del río Machángara .....	65
<b>Figura 24</b>	Resultados obtenidos sólidos suspendidos totales (SST), sólidos totales disueltos (SDT) y sólidos totales (ST) en el muestreo de la cuenca del río Machángara .....	67
<b>Figura 25</b>	Resultados obtenidos sólidos sedimentables en el muestreo de la cuenca del río Machángara .....	69
<b>Figura 26</b>	Resultados obtenidos de turbidez en el muestreo de la cuenca del río Machángara .....	70
<b>Figura 27</b>	Resultados obtenidos de la dureza total en el muestreo del río Machángara .....	72
<b>Figura 28</b>	Resultados obtenidos de los aniones presentes en el muestreo de la cuenca del río Machángara .....	73
<b>Figura 29</b>	Resultados obtenidos de la demanda química de oxígeno en el muestreo de la cuenca del río Machángara .....	75
<b>Figura 30</b>	Resultados obtenidos de los metales presentes en la cuenca del río Machángara .....	77
<b>Figura 31</b>	Curva de calibración de la carbamazepina (HPLC) .....	78
<b>Figura 32</b>	Concentración de Carbamazepina a lo largo de la cuenca del río Machángara .....	80
<b>Figura 33</b>	Curva de calibración del diclofenaco (HPLC) .....	81
<b>Figura 34</b>	Concentración de Diclofenaco a lo largo de la cuenca del río Machángara .....	83

<b>Figura 35</b>	Diagrama del Espectro UV-VIS de GO comercial y GO sintetizado (izquierda). B. Solución de síntesis de rGO antes y después de la filtración (derecha) .....	84
<b>Figura 36</b>	Diagrama del Espectro UV-VIS del extracto de cochinilla utilizando como solvente agua a pH5 .....	85
<b>Figura 37</b>	Espectro UV-VIS de Ag-NCs ( $\text{AgNO}_3$ de 10 mM) (izquierda). Espectro UV-VIS de Pd-NCs ( $\text{K}_2\text{PdCl}_6$ 1 mM) (derecha) .....	87
<b>Figura 38</b>	Espectro UV-VIS de $\text{MoS}_2/\text{rGO}$ sintetizado a: pH 5 (izquierda) y pH 11 (derecha) .....	87
<b>Figura 39</b>	Cinética de degradación de la CBZ (superior) y DCF (inferior)	92
<b>Figura 40</b>	Linealización de la curva de la cinética de degradación de la CBZ (superior) y DCF (inferior) .....	93
<b>Figura 41</b>	Diagrama de bloques de la fase de retención para adaptarse a una PTAR .....	95



## Resumen

Los contaminantes emergentes son compuestos de naturaleza química, cuya presencia y daños al medio ambiente han pasado inadvertidos. Son bioacumulables, tóxicas que han logrado llegar a vertientes residuales y a aguas subterráneas. Este trabajo diagnosticó la concentración de los contaminantes de la cuenca del Río Machángara mediante la caracterización del agua; pH 7,06; temperatura 17 °C, conductividad 760,96  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ; metales,  $\text{Cl}^-$  56,98 mg/L;  $\text{NO}_3^-$  156,73 mg/L;  $\text{PO}_4^{3-}$  11,24 mg/L y  $\text{SO}_4^{2-}$  57,03 mg/L. Se determinó las concentraciones de contaminantes emergentes: 0,1046 mg/L CBZ y 15,5121 mg/L DCF mediante la técnica de cromatografía de alta eficiencia, HPLC-UV. Se evaluó la remoción de CBZ y DCF con el uso de nanopartículas ya sintetizadas a escala de laboratorio. Se evaluaron nanopartículas de Ag, Pd y  $\text{MoS}_2/\text{rGO}$  a pH 4 y pH 12, expuestos tanto a luz natural como artificial. Obteniéndose como la mejor alternativa de degradación el uso de  $\text{MoS}_2/\text{rGO}$  con una remoción del 99,94 % para el DCF y del 84,14 % para la CBZ a un pH de 4 con luz solar natural y una concentración de 3 mg/L. Finalmente se evaluó la cinética de degradación de CBZ y DCF, donde los modelos se ajustaron a velocidades de reacción de 1er orden de 0,0205  $\text{min}^{-1}$  y 0,0925  $\text{min}^{-1}$ . Se diseñó una fase de retención para implementarse en una PTAR. Cuenta con dos tanques con agitación de acero AISI 304 con tiempo de retención de 45 min, y con un imán eléctrico en el fondo para la separación de los nanocompósitos del agua tratada.

### Palabras claves:

- **CONTAMINANTES EMERGENTES**
- **CARBAMAZEPINA**
- **DICLOFENACO**
- **NANOCOMPÓSITOS**
- **DEGRADACIÓN**

## Abstract

Emerging pollutants are compounds of a chemical nature, whose presence and damage to the environment have gone unnoticed. They are bioaccumulative, toxic that have managed to reach wastewater and groundwater. This research project diagnosed the concentration of pollutants in the Machángara River basin through the characterization of the water; pH 7.06; temperature 17 °C, conductivity 760.96  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ;  $\text{Cl}^-$  56.98 mg/L;  $\text{NO}_3^-$  156.73 mg/L;  $\text{PO}_4^{3-}$  11.24 mg/L and  $\text{SO}_4^{2-}$  57.03 mg/L. In addition, it determined the concentrations of emerging pollutants: 0.1046 mg/L CBZ and 15.5121 mg/L DCF using the high-performance chromatography technique, HPLC-UV. For the subsequent evaluation of the removal of CBZ and DCF with the use of nanoparticles already synthesized on a laboratory scale. Ag, Pd and  $\text{MoS}_2/\text{rGO}$  nanoparticles were evaluated at pH 4 and pH 12, exposed to both natural and artificial light. Obtaining as the best degradation alternative the use of  $\text{MoS}_2/\text{rGO}$  with a removal of 99.94 % for DCF and 84.14 % for CBZ at a pH of 4 with natural sunlight and a concentration of 3 mg/L. Finally, the degradation kinetics of CBZ and DCF were evaluated, where the models were adjusted to 1st order reaction rates of  $0.0205 \text{ min}^{-1}$  and  $0.0925 \text{ min}^{-1}$  respectively. A retention phase was designed to be implemented at the end of the tertiary treatment line of a WWTP. It has two AISI 304 steel stirred tanks whose retention time is 45 min, with an electric magnet at the bottom to separate the nanocomposites from the treated water.

### Keywords:

- EMERGING POLLUTANTS
- CARBAMAZEPINE
- DICLOFENAC
- NANOCOMPOSITES
- DEGRADATION

## Introducción

### Antecedentes

Desde su fundación (1534) la ciudad de Quito ocupaba inicialmente el área delimitada por el actual Centro Histórico, sin embargo, a mediados del siglo XIX la ciudad creció de 27 900 a 2 239 191 de habitantes. El crecimiento poblacional es del 20,80 %. La urbanización acelerada no planificada da como resultado mayor degradación ambiental y mayor generación de residuos (Plan Metropolitano de Ordenamiento Territorial, 2012-2022).

Todas las fuentes y captaciones de agua para Quito están manejados por la Empresa Pública Metropolitana de Agua Potable y Saneamiento “EPMAPS” la misma que capta, transporta, potabiliza, almacena y distribuye el agua para ser utilizada en todo el DMQ. El consumo diario de agua por persona es 170 L. El agua utilizada en los hogares del DMQ es evacuado por tuberías internas de los domicilios con conexión al sistema público de alcantarillado que se dirigen principalmente al río Machángara sin tratamiento previo (EPMAPS, 2016).

El cauce de este río se encuentra contaminado a causa de las descargas indiscriminadas de aguas residuales que genera la ciudad de Quito y que son vertidas directamente en la cuenca del río (Ros, 2015). En la parte superior de la cuenca del Machángara existe una PTAR con una capacidad instalada de 8,5 m<sup>3</sup>/s, de los cuales en la actualidad se utilizan 7,3 m<sup>3</sup>/s. Sin embargo, aguas abajo el río captura aguas negras de gran parte de la población de Quito y valles del nororiente, lo que hace este tratamiento inicial muy poco efectivo. La cobertura del servicio de agua potable y alcantarillado se estima en la actualidad de 98,50 % y 92,27 % respectivamente (EPMAPS, 2016). El DMQ descarga 5,5 m<sup>3</sup>/s de aguas residuales

no tratadas, dice Luis Antonio Gómez, ingeniero de la EPMAPS. De este caudal terminan en los ríos 3,48 m<sup>3</sup>/s en el Machángara; 0,64 m<sup>3</sup>/s en el Monjas y 0,69 m<sup>3</sup>/s en los ríos San Pedro y Guayllabamba (EPMAPS, 2016).

Por su parte, Barreto señala que los contaminantes emergentes han recibido mucha atención en los últimos años debido a que abundan en las aguas residuales y superficiales al igual que en las aguas subterráneas (2017). Estos contaminantes son tóxicos a concentraciones muy bajas para los seres humanos. Los contaminantes emergentes son buenos indicadores para la alteración de los procesos de tratamiento de agua (Tejada, Quiñones y Peña, 2015).

De estos fármacos una significativa fracción son consumidos en grandes cantidades luego de ser ingeridos se vierten en el agua a través de excreción del individuo. Muchos no se encuentran regularizados y debido a la falta de saneamiento, se han hallado concentraciones de sulfametoxazol, venlafaxina, carbamazepina y benzoilecgonina en los ríos San Pedro, Guayllabamba y Esmeraldas. Siendo prevalecientes aún después del proceso de filtración en el tratamiento de agua potable en algunas ciudades (Quilumbaqui, 2017).

## **Alcance**

El alcance de esta investigación buscará analizar la remoción de contaminantes emergentes, diclofenaco (DCF) y carbamazepina (CBZ) en el río Machángara, mediante nano adsorción y plantear una fase de retención para adaptarse a una planta de tratamiento de aguas residuales.

## Planteamiento del problema

La presencia de productos químicos farmacéuticos en medios acuáticos causa una gran preocupación (Richardson y Bowron, 2015). Un sin número de contaminantes emergentes se han detectado en aguas superficiales y subterráneas relacionadas con la eliminación de aguas residuales: por eliminación de productos no utilizados, por uso agrícola y por la excreción humana (Barnes y Kimberlee, 2018). Estos compuestos no son retenidos en los procesos de las PTAR, y muchos de los residuos son descargados directamente al ecosistema. Lo que causa preocupación ha sido el hallazgo de: ibuprofeno, diclofenaco o la carbamazepina en aguas potables (Correira y Marcano, 2015). Sus metabolitos al degradarse y por las características de los suelos, puede llegar a alcanzar acuíferos o acumularse de tal manera que afectan al ecosistema y a los seres humanos a través de la cadena trófica (Reinoso, Serrano y Orellana, 2017).

La Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA) define los contaminantes emergentes, como compuestos químicos o materiales que representan un peligro real y potencial para el medio ambiente y la salud humana (2017). Los contaminantes emergentes proceden de tres fuentes: de la síntesis y elaboración de productos químicos, sustancias no producidas intencionadamente y sustancias de origen biológico; productos tóxicos producidos por microorganismos (Pinos, Esquivel, Cipriani, Mora, Cisneros, Alvarado y Abril; 2019).

Los fármacos más consumidos a nivel mundial son los analgésicos, antihipertensivos y antimicrobianos que generalmente se administran sin prescripción médica. Se ha reportado diclofenaco, ibuprofeno y acetaminofén en aguas residuales de hospitales (Castro, Baños, López y Torres, 2015). En el Hospital Universidad del Norte, Barranquilla-Colombia se encontraron sustancias tales como:

diclofenaco, ibuprofeno, aspirina, triclosán, estriol y morfina; en los efluentes que se descargan al alcantarillado (Buenaño y Cevallos, 2018). En ciudades como Cataluña y Murcia estudios han determinado el surgimiento de nuevos contaminantes: fármacos antiinflamatorios y productos cosméticos que se presentan en concentraciones en el rango de mg/L ó µg/L; sus efectos en su ingesta a través del agua potable no han sido estudiados. Entre estos uno de los más difíciles de tratar en plantas de depuración es la carbamazepina. Se estima que los ciudadanos desechan 1 kg/año de medicamentos a través de los lavamanos (Durán, 2017).

En el Ecuador, los contaminantes emergentes son las sustancias químicas que no cuentan con parámetros legales establecidos para su consumo ni para su descarga. Además, existen pocos estudios de las afectaciones que generan al medio ambiente y al ser humano. Menos del 25 % de las aguas residuales reciben un tratamiento previo antes de ser desechadas en ríos y mares. Este bajo porcentaje está directamente relacionado a la presencia de fármacos emergentes en las fuentes de agua (Pinos et al., 2019).

Según la Dirección Nacional de medicamentos y dispositivos médicos, y el Ministerio de Salud Pública constan en la lista del consumo de medicamentos esenciales de la ciudad de Quito: paracetamol de 500 mg con un consumo de 4 991 974; ibuprofeno de 400 mg 2 517 436; omeprazol de 20 mg 1 881 174; diclofenaco sólido de 50 mg 1 086 297; amoxicilina de 500 mg 898 493; carbamazepina de 200 mg 800 87; carbamazepina (liberación controlada) de 400 mg 482 952; diclofenaco líquido de 25 mg/mL 201 048, entre otros (Anexo 1) (SGI, 2017).

En el año 2013 se hallaron carbamazepina, cafeína, sulfametoxazol, venlafaxin, y esteroideos en las cuencas hidrográficas de los ríos San Pedro-Guayllabamba-Esmaldas (Voloshenko et al, 2015). Con estos antecedentes, se considera la

posibilidad de la existencia de carbamazepina y diclofenaco en la cuenca del río Machángara, donde se tienen claros indicios de contaminación. Aguas arriba al sur de la ciudad de Quito, si cumple con la norma ecuatoriana. Sin embargo, a lo largo de su cauce las aguas se ven afectadas por las descargas de aguas residuales.

La norma INEN 1108, que establece los requisitos fisicoquímicos y microbiológicos que debe cumplir el agua para que sea apta para el consumo humano; en la cual no se consideran las concentraciones máximas permisibles de fármacos. Por el consumo de medicinas y la carencia de saneamiento se han detectado concentraciones de carbamazepina, venlafaxina, benzoilecgonina y sulfametoxazol en algunos de los ríos del país tales como: Guayllabamba, San Pedro y Esmeraldas. Inclusive aún después de la potabilización del agua en la ciudad de Esmeraldas. En ciudades como Guayaquil, el río Daule es la fuente de agua cruda sin evaluarse la presencia de contaminantes emergentes (Voloshenko et al, 2015).

Debido al consumo importante de medicamentos en la ciudad de Quito, es importante iniciar con un análisis en la cuenca principal de la ciudad. De tal forma que se coordine la investigación científica y las zonas administraciones públicas. Poner a prueba nuevas tecnologías y la implementación de sistemas de depuración de aguas residuales con contaminantes emergentes. Por esta razón, el método de eliminación de residuos de fármacos de carbamazepina y diclofenaco en el agua es exigente en el escenario actual. Entre muchos métodos, la nano adsorción se supone que es el mejor debido a sus varias características destacadas (Gupta et al, 2015). Hoy en día, los nano adsorbentes están ganando importancia en el tratamiento del agua. Por sus notables capacidades para captar una amplia variedad de contaminantes (Ali, Othman y Sanagi; 2015).

Los materiales nano particulados, se han desarrollado a un ritmo exponencial. Muchos de los tratamientos convencionales: adsorción, oxidación y separación, han mejorado por la incorporación del uso de nanomateriales. El tamaño de partícula tiene como beneficio la alta densidad superficial de sitios activos disponibles para la adsorción, alta relación área superficial/volumen (Gelover, 2015).

Se considera que la nanotecnología tiene el potencial de desempeñar un papel importante en la configuración de nuestro entorno actual proporcionando nuevos materiales, técnicas de remediación/tratamiento y sensores con fines de monitoreo (Hille, Munassinghe, Hlope y Deraniyagala, 2016). Para la purificación del agua, existe la necesidad de tecnologías que tengan la capacidad de eliminar los contaminantes tóxicos de la a un nivel seguro y hacerlo de forma rápida, eficiente y dentro de un marco de costos razonable. Así, el desarrollo de nuevos nanomateriales con mayor afinidad, capacidad y selectividad para metales y otros contaminantes es un área emergente activa de investigación en el campo de la nanotecnología. Se pueden utilizar para mejorar la calidad del agua, la disponibilidad y viabilidad de los recursos hídricos, a través de una filtración avanzada, que permite la reutilización, el reciclaje o la desalinización sostenibles del agua (Singh, Barick y Bahadur, 2017).

### **Justificación e Importancia**

Existe una extensa incorporación de contaminantes emergentes al ambiente como consecuencia de un sin número de productos de uso habitual en la sociedad. Productos de cuidado personal, hidrocarburos aromáticos policíclicos, plaguicidas, plásticos (ftalatos y bisfenoles), aditivos industriales, tensoactivos y compuestos estrogénicos se han ido acumulando en el medio ambiente. Los contaminantes



emergentes en los medios acuáticos provocan efectos adversos dependiendo de la frecuencia y la cantidad en la que se encuentren, su forma: nativa o metabolitos y de la matriz ambiental (Ademoyegun, Okoh y Okoh, 2020).

En aguas superficiales existen restos de productos químicos que han sido residuos de actividades humanas. Los fármacos que no son totalmente asimilados por el organismo son sustancias que terminan siendo parte del ciclo del agua. Se ha encontrado que en agua tratada para el consumo humano un sin número de contaminantes emergentes que son poco o nada removidos por técnicas de depuración generalmente establecidas. Estos contaminantes se integran de forma continua y persistente a las aguas residuales cuya descarga termina en ríos y fuentes naturales (Rojo, Alvarez, Dománico, Foti, Rodríguez, Barcelo y Carriquiriborde, 2019).

En Ecuador, se han hallado contaminantes emergentes tales como: venlafaxina, carbamazepina y sulfametoxazol después del proceso de potabilización de agua en la provincia de Esmeraldas (Carrion, 2016). Estas descargas se deben a que existe una baja cobertura en el saneamiento del agua. Para la reutilización del agua se determina la presencia tanto de contaminantes orgánicos y su comportamiento. Al no ser necesario este proceso, las PTAR convencionales en el país no se preocupan de la eliminación de pesticidas, fármacos y tensoactivos (Boluda y Egea, 2017).

Existe un gran interés en los sistemas de remoción de contaminantes emergentes eficientes y de bajo costo cuya finalidad es disminuir el impacto ambiental. La nanotecnología es una nueva área de investigación para la eliminación de fármacos. El uso de nanopartículas para la remoción de contaminantes es un método económico, autosustentable y no es tóxico con el ambiente y al ser humano (Alamillo y Morales, 2018). Los nanomateriales se pueden utilizar para mejorar la

afinidad, la capacidad y la selectividad por contaminantes emergentes (Lu y Zhao, 2016). La síntesis y optimización de sistemas de nanopartículas son sensibles a estímulos externos, como el pH, la temperatura y a la luz. Presentan alta relación superficie-volumen; lo cual permite el transporte efectivo de los compuestos en su interior. Se pueden modificar las membranas celulósicas de alto grado de absorción de agua, con el fin de mejorar el rendimiento, sus propiedades químicas y mecánicas, así como su estabilidad si se las asocia en su estructura un sistema metálico (Moscoso, 2019).

La contaminación del agua y su tratamiento por métodos convencionales es un problema ambiental que genera un impacto directo en el ecosistema por la presencia de contaminantes emergentes. Al identificar y proponer un sistema con otro tipo de tecnología para el tratamiento de aguas, se podría minimizar la presencia de estas sustancias químicas, a un bajo costo económico, ambiental y energético.

## **Objetivos**

### ***Objetivo General***

Determinar si el uso de nano adsorbentes eliminan contaminantes emergentes tales como: carbamazepina y diclofenaco en la cuenca del Río Machángara.

### ***Objetivos Específicos***

- Diagnosticar la concentración de los contaminantes de la cuenca del Río Machángara; mediante la caracterización física y química del agua in situ; pH, temperatura, conductividad eléctrica y OD y en el laboratorio; metales (Cu, Fe, Zn, Ni, Cd, Ca), bromuros, fluoruros, cloruros, nitritos NO<sup>-2</sup>, nitratos

$\text{NO}^{-3}$ , fosfatos  $\text{PO}_4^{-3}$ , sulfatos  $\text{SO}_4^{-2}$ , dureza total, sólidos suspendidos, disueltos, sedimentables y totales.

- Determinar las concentraciones de los contaminantes emergentes: carbamazepina y diclofenaco en el río Machángara mediante la técnica de cromatografía de alta eficiencia (HPLC-UV).
- Evaluar la remoción de carbamazepina y diclofenaco en agua mediante el uso de nanopartículas ya sintetizadas a escala de laboratorio, tanto en aguas sintéticas como en el efluente clarificado del río Machángara.
- Diseñar una fase de retención para adaptarse a una planta de tratamiento de aguas residuales.

### **Revisión bibliográfica**

Los contaminantes emergentes son compuestos de origen y naturaleza química, cuya presencia y daños al medio ambiente han pasado inadvertidos (Baz, 2019). Sus efectos son de reciente estudio, hace 10 años aproximadamente se encontraron fármacos en los ríos de Alemania sin considerarlos como contaminantes. Sin embargo, son altamente dañinas para el medio ambiente y al ser humano. Al ser sustancias bioacumulables tóxicas han logrado llegar a vertientes residuales y a aguas subterráneas.

Pueden llegar a provocar efectos negativos tales como: la feminización y hermafroditismo en peces o su acción como disruptores endocrinos por lo que son eliminados del ambiente. Últimos estudios han demostrado que también existen contaminantes de este tipo en el aire; principalmente en ciudades industrializadas (Rodríguez, 2016). El tratamiento de aguas residuales frente a los contaminantes emergentes enfrenta dificultades asociadas con la contaminación difusa, dispersión

geográfica y la cantidad de contaminantes que son vertidos en las fuentes de agua. Las tecnologías convencionales, aplicables en varias situaciones, no son útiles para disminuir la concentración de contaminantes emergentes a pesar de hacer grandes inversiones y contratar a personal técnico calificado (Cóndor, 2019). Las aguas negras, grises tanto residenciales como industriales son vertidas en las fuentes de agua naturales. Menos del 7 % de las aguas de alcantarillado del DMQ recibe un tratamiento adecuado.

El uso de nanopartículas metálicas como adsorbentes han demostrado buenos resultados en la remoción de fármacos en efluentes naturales (Rodríguez, 2016). Presentan propiedades excepcionales, debido a su gran área de superficie y su tamaño a nano escala. La nanotecnología es la solución potencial para el tratamiento de agua más allá de técnicas como la filtración. Con el desarrollo de la nanotecnología, se potencia técnicas convencionales como la adsorción, floculación y coagulación (Lu y Astruc, 2018). Es eficiente para remediación de aguas subterráneas, biorremediación, remoción de colorantes y en procesos de filtración (Tyagi, Rawatani, Kathri y Tharmavaram, 2018).

### ***Aguas residuales vertidas en cuerpos de agua dulce***

El tratamiento de aguas es un proceso esencial para el consumo humano. Toda la disponibilidad de los recursos hídricos se acoge a la calidad del agua. Un efluente es un subproducto líquido de desecho que entra en contacto con el ambiente partiendo de algún punto de origen; sea este industria, empresa o actividad económica (Tulsma, 2015).

En el mundo, el 80 % de las aguas residuales se liberan en el ambiente sin tratamiento. Según datos de la Secretaría del Agua (Senagua), del 100 % del líquido vital distribuido para consumo humano en el Ecuador, el 70 % se canaliza hacia los sistemas de alcantarillado. De los cuales, el 55,8 % de las descargas son tratadas, lo que significa que el otro 44,2 % de aguas residuales se descargan en forma directa hacia cuerpos de agua dulce, pozos sépticos, etc (Alarcón, 2019).

Toda el agua del DMQ llega hasta Esmeraldas, la cuenca del Guayllabamba, a la que pertenece el río Machángara, drena hacia el océano. En el año 2017, se realizaron estudios en donde se encontró el pésimo estado del río Machángara en las zonas urbanas. Blanca Ríos explica que otra de las preocupaciones relacionadas a la presencia de aguas residuales en los ríos es que los peces acumulen algunos componentes en sus tejidos. Seguido, estos pasarían al organismo de los humanos a través del consumo de estos animales (2019).

Para mejorar el estado del río Machángara, en el año 2017 se inauguró la PTAR de Quitumbe la cual cubre el 7 % del agua residual correspondiente a los habitantes del sur de la capital. Según SENAGUA, actualmente se está llevando a cabo la Estrategia Nacional del Agua para proteger la calidad de los recursos hídricos.

### ***Propiedades y características de las aguas residuales***

Las aguas residuales están compuestas de un 99,9 % de agua potable y un 0,1 % de sólidos disueltos o suspendidos. Este porcentaje de sólidos es el que se requiere ser removido para que el agua pueda ser reutilizada. Con el crecimiento poblacional, la urbanización y la diversificación de los procesos industriales, una gran cantidad de elementos químicos elaborados junto a una mayor cantidad de

materias orgánicas son dispuestos en los cursos normales de agua. La DBO aumenta y el limitado OD no es suficiente para posibilitar la recuperación de dichos elementos. La naturaleza no es capaz por sí sola de realizar el proceso de autopurificación de los cursos de agua.

Los principales contaminantes que deben ser removidos de las aguas residuales son: residuos Sólidos, DBO, DQO, acidez, alcalinidad, grasas, aceites, solventes, metales pesados y compuestos orgánicos persistentes. Otro factor por considerarse es la temperatura; es la agitación térmica resultante de la colisión entre las moléculas que forman el agua. Los seres vivos y plantas son sensibles a los cambios de temperatura del agua y requieren que esta se mantenga dentro de un intervalo determinado para poder sobrevivir y reproducirse. La temperatura afecta directamente a la cantidad de oxígeno que puede transportar el agua, a menor temperatura transporta más oxígeno. El aumento de la temperatura en los ríos puede deberse a vertidos de efluentes calientes de plantas industriales y a las aguas de escorrentía urbanas (COBCM, 2015). El olor, es una característica física que se da por la descomposición de la materia orgánica por acción anaerobia se puede generar como producto: ácido sulfhídrico, compuestos orgánicos, mercaptanos y sustancias volátiles (Pérez, 2018).

Los contaminantes presentes en las aguas residuales y de difícil depuración son los contaminantes emergentes; los cuales son definidos como aquellos “contaminantes no regulados, que pueden ser sujetos a futuras regulaciones dependiendo de sus efectos potenciales a la salud humana y al medio ambiente” (Baz, 2019). El avance de las técnicas analíticas de detección ha facilitado el entendimiento de las implicaciones que involucran la presencia de estos compuestos en el ambiente, la importancia y la necesidad de establecer límites en sus descargas (Reinoso, Serrano, y Orellana, 2017).

A pesar de que los contaminantes emergentes se encuentran en bajas concentraciones pueden provocar factores de magnificación trófica, afectando a los organismos de diferentes maneras (Du, Haddad, Luek, Scott, Saari y Kristofco, 2014), tales como: bloqueo o perturbaciones de las funciones hormonales, puede provocar el desarrollo de las gónadas de la intersexualidad y reduce la fertilidad. En el ser humano afecta a las glándulas tiroideas, próstata y testículos, provocando resistencia en patógenos bacterianos (Niemuth y Klaper, 2015).

Como resultado de la industrialización en las zonas urbanas la presencia de fármacos en las cuencas de los ríos es cada vez más grande. Constituyendo una variedad de compuestos cuyas propiedades son diversas, ionizables e incorporados en matrices complejas que garantizan su estabilidad y actividad biológica (Cunningham, 2018). Son productos obtenidos por síntesis orgánica, el paso por sistemas biológicos no garantiza su biotransformación y absorción en su totalidad. Son formulaciones complejas que al fusionarse con la materia orgánica llegan a ser potencialmente tóxicos, recalcitrantes y bioacumulables (Arbeláez, 2016). El amplio uso hospitalario y doméstico aumenta sus descargas y la de los subproductos en el ambiente, y su toxicidad se exterioriza en los seres vivos. Las descargas no son cuantificables, pero el impacto sobre los ecosistemas es crónico y causa graves repercusiones para la salud pública del mundo (Reinoso, Serrano y Orellana, 2017). Entre los fármacos mayormente consumidos en el Ecuador, según el Ministerio de Salud Pública se tiene:

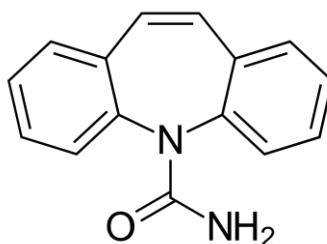
### ***Carbamazepina (CBZ)***

La carbamazepina es un fármaco primario que se utiliza para el tratamiento de las convulsiones (Hardman, Limbird, Goodman y Gilman 2019). También es un

compuesto de elección en el tratamiento de la neuralgia y de trastornos bipolares. Causa efectos adversos tales como: somnolencia, pérdida de coordinación y vértigo. Esta sustancia posee baja solubilidad en el organismo (baja relación dosis-efecto), por lo cual, se aconseja el monitoreo de sus concentraciones en la sangre para obtener fines terapéuticos seguros (Yang, Xu, Sun, Zhao, Wang, Fawcett, Yang, y Gu, 2016). En la **Figura 1** se muestra la estructura orgánica de la carbamazepina cuya fórmula es tricíclica  $C_{15}H_{12}N_2O$ . Debido a los enlaces cíclicos aromáticos que presenta puede llegar a excretarse por la orina en un 2-3 % inalterada.

### Figura 1

*Estructura orgánica de la carbamazepina*



*Nota: Tomado de Development and validation of an enantioselective SFC-MS/MS method for simultaneous separation and quantification of oxcarbazepine and its chiral metabolites in beagle dog plasma (1020, pp. 36-42), por Yang, Xu, Sun, Zhao, Wang, Fawcett, Yang, y Gu, 2016, Journal of chromatography. B, Analytical technologies in the biomedical and life sciences.*

### **Diclofenaco (DCF)**

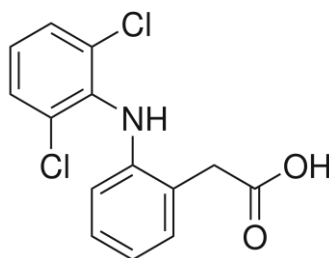
El DCF es una sustancia química cuya actividad es analgésica, antipirética y antiinflamatoria. Presenta una absorción rápida en el metabolismo, se excreta por la bilis en un 35 % y por la orina en un 65 %. Posee una solubilidad en agua de



0,00482 mg/mL (Drugbank, 2019). En la **Figura 2** se indica la estructura orgánica del diclofenaco cuya fórmula es  $C_{14}H_{11}Cl_2NO_2$ .

## Figura 2

*Estructura orgánica del diclofenaco*



*Nota: Tomado de Diclofenac Sodium, por Drugbank, 2019.*

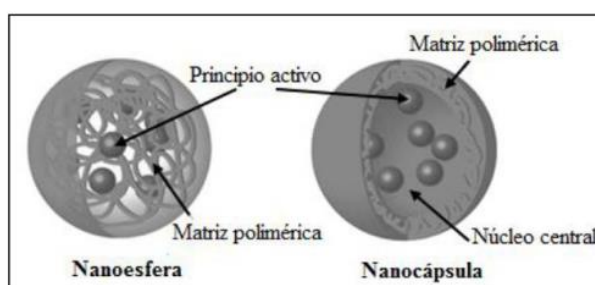
## Tratamiento de aguas con nanotecnología

El desarrollo de nuevas tecnologías de tratamiento de agua capaces de asegurar la eliminación o retención de contaminantes microbiológicos y químicos han satisfecho los requerimientos de calidad de agua para reusarla. Es así como la nanotecnología es un proceso innovativo de descontaminación de aguas residuales. Es la solución para la previsión de agua con técnicas como la filtración, catálisis y la desalinización. Esta técnica potencia a los procesos convencionales: adsorción, floculación y coagulación (Lu y Astruc, 2018). La nanotecnología favorece al desarrollo de tratamientos más eficientes y avanzados en agua (Mohammadzadeh, Hedayat y Mohammadzadeh, 2019). A través de los años se han desarrollado nanomateriales en como membranas para filtración y el uso de nanopartículas para catálisis y fotocatalisis. La nanotecnología envuelve al material en una escala cercana a lo atómico para producir nuevas estructuras, artefactos, y materiales. Es por esta razón, que las nanopartículas pueden incorporarse al flujo de agua

(Chávez, 2018). Toda nanopartícula se forma como consecuencia de la sobresaturación de fases solubles cuando ocurre un cambio de solubilidad (Simeonidis et al, 2016). Las nanopartículas son materiales diminutos que presentan diferentes propiedades, formas o tamaños. Entre ellas se tiene: fullerenos, nanopartículas metálicas, nanopartículas cerámicas y nanopartículas poliméricas. Presentan propiedades físicas y químicas únicas, debido a su gran área de superficie y su tamaño a nano escala. Sus propiedades ópticas dependen del tamaño, lo que imparte diferentes colores debidos a la absorción en la región visible (Khan, Saeed, y Khan, 2017). Las nanopartículas adsorbentes son nanoesferas, partículas de matriz cuya masa total es sólida y nanocápsulas, moléculas que se adsorben en el límite exterior de la superficie esférica. En la **Figura 3** se muestra la estructura de una nanoesfera y una nanocápsula (Khan, Saeed, y Khan, 2017).

### Figura 3

*Clasificación de las nanopartículas adsorbentes*



*Nota: Tomado de Síntesis y caracterización de nanopartículas de zeína como potencial encapsulante de colorantes en para la industria alimenticia, por: Brito y Suárez, 2017, Universidad Central del Ecuador.*

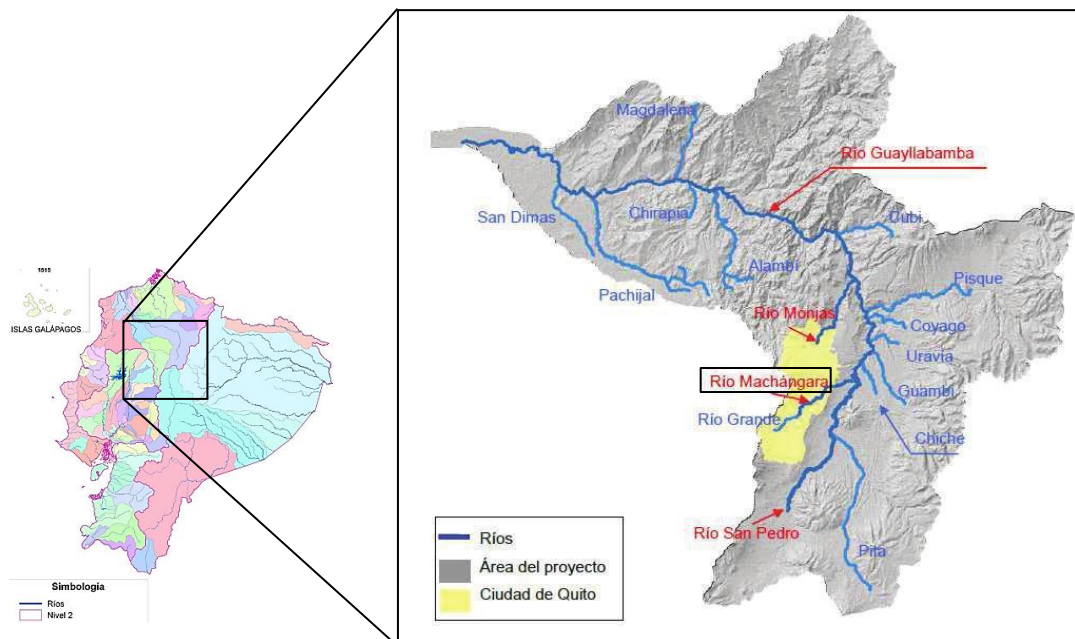
## Materiales y Métodos

### Área de estudio e influencia

El río Machángara cruza longitudinalmente el DMQ de sur a norte y está altamente impactado por contaminación industrial y residencial de la urbe. Es tributario del río Guayllabamba que conforma una de las 5 subcuencas hidrográficas del río Esmeraldas en el norte del país con un área de 21 553 km<sup>2</sup>, la cual representa el 17,49 % del área de las cuencas que desembocan en el Océano Pacífico (Quilumbaqui, 2017). La presente investigación tiene como área de influencia directa todo el DMQ. En la **Figura 4** se muestra el río Machángara desde su formación (UTM X:774 939, Y: 9 970 201) hasta su desembocadura en el río (X: 792 555, Y: 9 992 864). Con una extensión aproximada de 36 km (ASTECS, 2020).

**Figura 4**

*Cuenca hidrográfica de análisis*



*Nota: Tomado de Río Machángara: Historia, nacimiento y todo lo que desconoce, ASTEC, 2020, Ríos del Planeta.*

## Muestreo

La toma de muestras es una categoría cuantitativa, se la realizó experimentalmente. Para ello se identificaron puntos de fácil acceso y repetibilidad mediante el uso de GPS Mobile Mapper SPECTRA y el Programa Informático Google Earth. Posteriormente se constató cada punto de muestreo, su ubicación real y accesibilidad con visitas de campo.

Se establecieron 10 puntos de muestreo a lo largo del río Machángara. Para ello se consideró la distancia entre cada punto, la accesibilidad, y el caudal del río. Se realizaron muestreos compuestos por periodos comprendidos de 1 h durante 4 h, los sábados y domingos en el mes de noviembre del 2020. Al finalizar cada toma de agua se obtuvo una muestra representativa de alrededor de 4 L.

En la **Figura 5** y **Tabla 1**. se muestran las coordenadas de los puntos donde se realizó el muestreo y el acondicionamiento de las muestras. La toma de muestra se realizó aplicando la metodología descrita en la International Standardization Organization de acuerdo con el tipo de matriz seleccionado (NTC-ISO 5667-1:2008).

Figura 5

Puntos de muestreo en el río Machángara



**Tabla 1**

*Coordenadas UTM de los puntos de muestreo en el río Machángara*

Punto	Código de identificación	Coordenadas (UTM)		Sector de referencia
		Norte (m)	Este (m)	
1	T1	9966694,740	772071,393	Entrada de la PTAR
2	T2	9966694,740	772071,393	Salida de la PTAR
3	T3	9971692,545	775429,148	Hospital del Sur
4	T4	9971613,600	775424,500	El Recreo (R. Torres)
5	T5	9973317,587	775757,796	Villaflora (Av. Chávez)
6	T6	9974181,580	776725,057	Puente Sena
7	T7	9976804,729	780897,876	La Tolita
8	T8	9978056,787	781834,774	Guápulo
9	T9	9978512,478	784240,642	Av. Guayasamín
10	T10	9979506,740	787747,701	Cumbaya

La toma de muestras en los puntos anteriormente detallados se observa en las siguientes **Figuras**:

**Figura 6**

*Punto de muestreo 1, Entrada de la PTAR Quitumbe*





**Figura 7**

*Punto de muestreo 2, Salida de la PTAR Quitumbe*

**Figura 8**

*Punto de muestreo 3, Hospital del IESS Sur*





**Figura 9**

*Punto de muestreo 4, El Recreo (Rodrigo Torres)*

**Figura 10**

*Punto de muestreo 5, Villaflora (Av. Rodrigo Chávez)*





**Figura 11**

*Punto de muestreo 6, Puente Sena*

**Figura 12**

*Punto de muestreo 7, La Tolita*



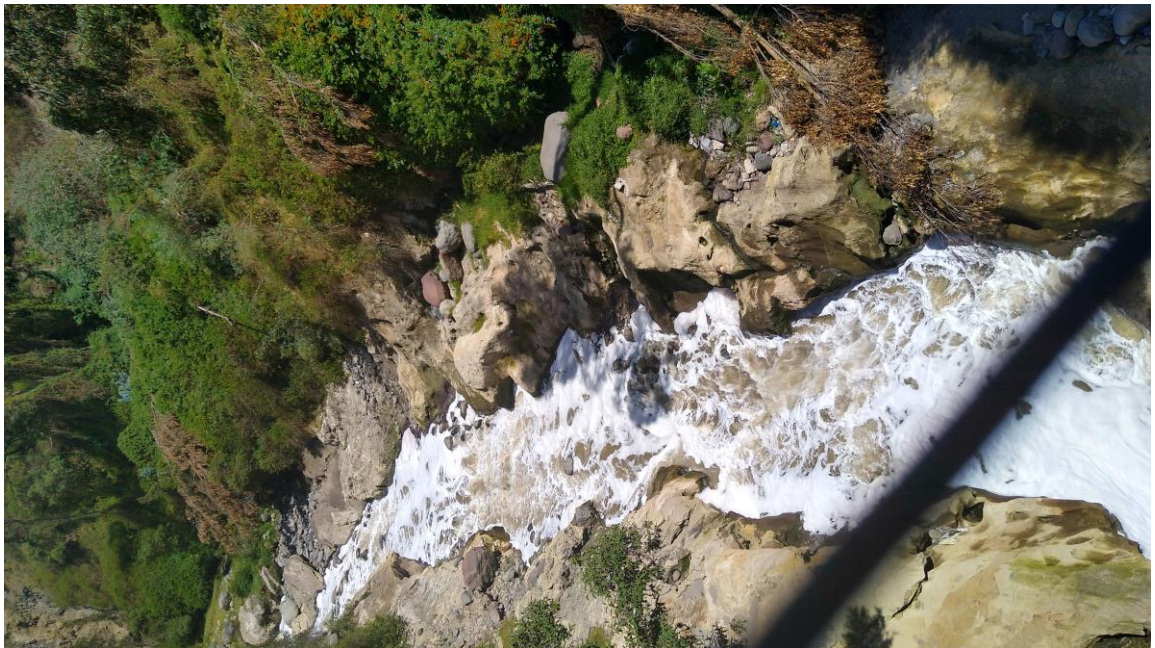


**Figura 13**

*Punto de muestreo 8, Guápulo*

**Figura 14**

*Punto de muestreo 9, Av. Oswaldo Guayasamín*





**Figura 15**

*Punto de muestreo 10, Cumbaya*

**Caracterización Físicoquímica*****Parámetros in situ***

Se determinaron parámetros in situ tales como: temperatura (2550 B), potencial hidrógeno (4500-H<sup>+</sup> B) y la conductividad eléctrica (2510 B) según Standard Methods 23rd Edition (2017).

**Temperatura (2550 B), pH (4500-H<sup>+</sup> B2. Método electrométrico).**

- Utilizar un medidor de pH preciso y reproducible (pH con una variabilidad de 0,1, rango de 0 a 14).
- Calibrar el medidor de pH con soluciones tampón de pH=2, 7 y 10; lavar el electrodo con agua Tipo I.

- Realizar las mediciones de pH, sumergiéndolo en la muestra de agua. Para ello agitar la muestra esto asegura la homogeneidad; revolver suavemente para minimizar el arrastre de dióxido de carbono. No permitir que el electrodo toque el fondo ni las paredes del recipiente que contiene la muestra.
- Registrar el valor del pH junto con la temperatura.
- Retirar el electrodo de la muestra y lavar posteriormente con agua tipo I hasta que se encuentre libre de cualquier residuo.
- Estandarizar el instrumento antes de cada medición. Cuando se realizan mediciones frecuentes y si el instrumento es estable, se estandariza con menos frecuencia. Si los valores de pH de la muestra varían ampliamente, estandarizar para cada muestra.

#### **Conductividad eléctrica (2510 B).**

- Utilizar un instrumento capaz de medir la conductividad con un error que no exceda 1 % o 1  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .
- Calibrar el conductímetro, Metrohm modelo CH-9100 con la solución estándar de KCl (1413  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ).
- Realizar las mediciones de conductividad eléctrica in situ, sumergiendo el electrodo en cada muestra de agua. Para ello dejar alrededor de 3 min hasta que la lectura se estabilice.
- Estandarizar el instrumento antes de cada medición y realizar un lavado con agua desionizada para evitar una lectura errónea.

#### ***Determinación de SST, SDT, ST y Solidos sedimentables***

La determinación de sólidos suspendidos totales (SST) se realizó siguiendo el método 2540 D; para sólidos totales (ST) el método 2540 C; según Standard Methods 23rd Edition (2017). En cuanto a la determinación de sólidos sedimentables se aplicó el método 2540 F de la fuente antes mencionada.

### **Sólidos suspendidos totales (SST) (2540 D).**

- Tomar 30 mL de muestra en un vaso de precipitación y trasladarlo a un baño de ultrasonido marca: Branson 3800 modelo M3800H por 5 min.
- Colocar la muestra en una celda de vidrio perteneciente al espectrofotómetro portátil HACH DR/850 hasta el menisco marcado (25 mL).
- Llenar otra celda de vidrio con 25 mL con agua Tipo I (blanco).
- En el equipo HACH, elegir el método SST (Program 94) y colocar el blanco en el compartimiento de celdas y encerrar, **Figura 16**.
- Finalmente, colocar la celda con la muestra, verificar que no existan burbujas y tapar. El equipo presenta automáticamente la lectura de sólidos suspendidos totales. Registrar la lectura.

**Figura 16**

*Espectrofotómetro portátil HACH*



**Sólidos totales disueltos (SDT).**

- Preparación del medio filtrante: colocar el papel filtro (características) en el embudo Buchner y hacer circular 3 alícuotas sucesivas de 20 mL de agua Tipo I con el sistema de vacío encendido. Proceder con la succión durante 1 min para remover todas las trazas de agua.
- Someter a calentamiento el crisol de porcelana a 180 °C durante 1 h en la estufa.
- Almacenar en el desecador hasta que se alcance la temperatura ambiente. Proceder con su pesaje (peso del crisol vacío).
- Homogenizar la muestra de agua. Colocar 25 mL sobre el disco de papel filtro en el equipo de filtración.
- Lavar 3 veces con 10 mL de agua destilada, permitiendo el drenado completo entre cada alícuota.
- Una vez finalizada la filtración continuar con la succión por 3 min. Transferir el sólido filtrado total al crisol tarado y evaporar a 90 °C durante 1 h aproximadamente.
- Enfriar en un desecador y pesar (peso del crisol + residuo seco).

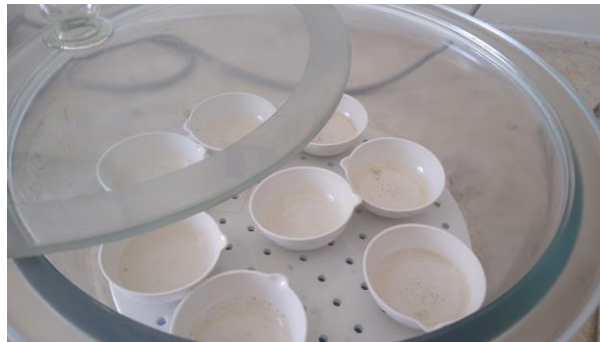
**Sólidos totales (ST) (2540 C).**

- Calentar la cápsula de porcelana a 105 °C por 1 h en la estufa (marca). Almacenar en el desecador hasta que alcance la temperatura ambiente y proceder a pesarla.
- Homogenizar la muestra a analizar y tomar 25 mL. Colocar la muestra en la cápsula de porcelana previamente tarada.
- Calentar la cápsula de porcelana en una estufa a 75 °C durante 15 h.
- Una vez evaporada el agua en su totalidad, incrementar la temperatura de la estufa a 105 °C. Al alcanzar dicha temperatura dejar 1 h.

- Pesar la cápsula que contiene los sólidos totales en una balanza analítica Mettler AE160, un vez que alcance la temperatura ambiente.

### Figura 17

*Cápsulas de porcelana disponibles para la determinación de ST*



$$\text{Sólidos disueltos } \left( \frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = \frac{(A - B) \times 1000}{\text{Volumen de la muestra (mL)}}$$

**Ecuación 1**

Donde:

A= peso del residuo seco + peso de la cápsula tarada (mg)

B= peso de la cápsula de porcelana tarada vacía (mg)

### **Sólidos sedimentables (2540 F).**

- Llenar un cono Imhoff hasta el menisco de 1 L con una muestra totalmente homogenizada.
- Dejar en reposo durante 45 min.
- Agitar suavemente la muestra cerca de las paredes del cono con una varilla de vidrio.

- Dejar reposar nuevamente la muestra durante 15 min y registrar el volumen de sólidos sedimentables en mL/L.

### Figura 18

*Conos Imhoff para la determinación de sólidos sedimentables*



### ***Determinación de turbidez (2130)***

- Agitar suavemente todas las muestras antes de examinarlas para asegurar una medida representativa.
- Colocar 50 mL de muestra en un vaso de precipitación de vidrio e introducir en el equipo ultrasonido por 3 minutos.
- Encender el espectrofotómetro HACH de análisis, elegir el método turbidez (Program 95) y encerrar el equipo con agua grado reactivo calidad media.
- Colocar 10 mL de la muestra en una celda de vidrio del equipo HACH.
- Registrar la lectura que aparece en la pantalla.



### **Determinación de dureza (2340 C)**

- Preparar una solución reguladora de pH: 1,179 g de sal disódica de ácido etilendiaminotetraacético y 780 mg de sulfato de magnesio en 50 mL de agua destilada. Añadir 16,9 g de cloruro de amonio y 143 mL de hidróxido de amonio y aforar a 250 mL.
- Tomar 25 mL de muestra previamente homogenizada y adicionar 3 mL de la solución reguladora y 0,1 g de indicador negro de eriocromo.
- Titular con una solución de EDTA disódico 0,01 M lentamente, hasta alcanzar el punto de viraje a color azul sin ningún matiz rojo.
- Realizar el procedimiento antes mencionado con un blanco.

$$DT \left( \frac{mg}{L} \right) = \frac{(V_{EDTA\text{ muestra}} - V_{EDTA\text{ blanco}}) [EDTA] \times 100\,000}{\text{Volumen de la muestra (mL)}}$$

### **Ecuación 2**

Donde:

$V_{EDTA\text{ muestra}}$  = volumen consumido de EDTA en la muestra

$V_{EDTA\text{ blanco}}$  = volumen consumido de EDTA en el blanco

$[EDTA]$  = molaridad de la solución de EDTA

1000 000 = peso molecular del  $CaCO_3$  (mg/mol)

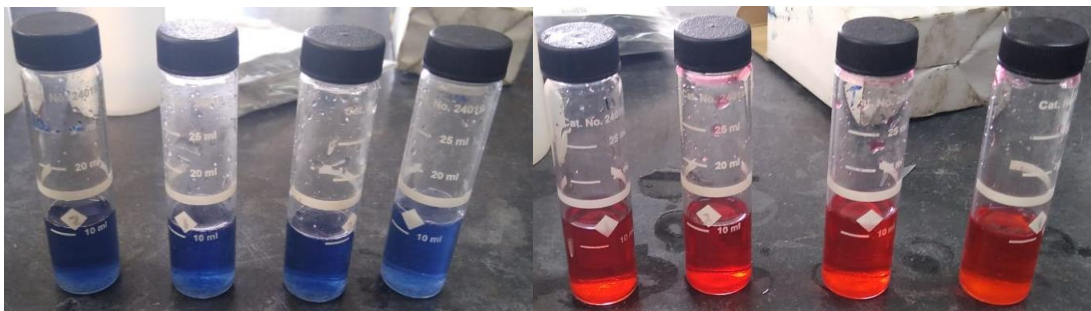
### **Determinación de aniones (4110)**

Para la determinación de Nitratos ( $NO_3^-$ ), Nitritos ( $NO_2^-$ ), Sulfatos ( $SO_4^{2-}$ ), y Fosfatos ( $PO_4^{3-}$ ), se realizó mediante el uso del espectrofotómetro HACH; aplicando el método 4110C según Standard Methods 23rd Edition (2017).

- Homogenizar todas las muestras antes de examinarlas para asegurar una medida representativa.
- Colocar 10 mL de muestra homogenizada y trasvasar a la celda de vidrio del Espectrofotómetro HACH.
- Añadir un sobre de reactivo dependiendo del anión a determinar: Nitratos-Nitra Ver 5; Nitritos-Nitri Ver 3; Sulfatos-Sulpha Ver y Fosfatos-Phospha Ver.
- Agitar las celdas durante 1 min vigorosamente.
- En el espectrofotómetro HACH de análisis, elegir el método Nitratos (Program 51), Nitritos (Program 60), Sulfatos (Program 91) y Fosfatos (Program 79).
- Encerar el equipo con agua grado reactivo calidad media.
- En el espectrofotómetro HACH según sea el anión para analizar indicará el tiempo de reacción de cada reactivo con la muestra problema. Dejar transcurrir el tiempo de reacción señalado.
- Colocar la celda con la muestra preparada en el equipo HACH.
- Registrar el resultado en mg/L del anión correspondiente.

### Figura 19

*Colores indicativos de la presencia de nitratos y nitritos con los reactivos del espectrofotómetro HACH*



### ***Determinación de metales pesados (3111)***

Para determinar metales pesados en las muestras de agua del río Machángara se utilizó un espectrofotómetro de Absorción atómica de llama Pelkin Elmer Analysit 800; mediante la aplicación del método 3111 según Standard Methods 23rd Edition (2017). Se evaluaron los siguiente metales: Cobre (Cu), Níquel (Ni), Zinc (Zn), Hierro (Fe).

- Tomar 50 mL de muestra de agua y homogenizarla.
- Agregar 1 mL de HNO<sub>3</sub> 1:1 y 10 mL de HCl 1:1.
- Calentar la solución hasta que el volumen se haya reducido a la mitad.
- Aforar a 25 mL la solución. Realizar el mismo procedimiento para el blanco (agua grado reactivo calidad media).
- Encender el equipo y calibrarlo con la lámpara correspondiente según el elemento a analizarse.
- Iniciar la lectura en el rango óptimo de concentración.

$$\text{Concentración del metal } \left( \frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = \frac{A \times B}{C} \times F D$$

### **Ecuación 3**

Donde:

A = concentración del metal en la solución digestada (mg/L)

B = volumen final de la solución digestada (L)

C = volumen de la muestra (L), o peso de la muestra (kg)

FD = factor de dilución, si durante el análisis se requiera una dilución debido a que el analito este fuera del rango óptimo de concentración.

## Determinación de carbamazepina y diclofenaco

Para cuantificar las concentraciones de CBZ y DCF se lo realizó por cromatografía de alta eficiencia (HPLC) (Dionex Ultimate 3000 UHPLC).

### *Curva de calibración*

Para la calibración del equipo de cromatografía se requirió preparar estándares de CBZ y DFC: Sigma Aldrich 99,9 % de pureza, a partir de diluciones de solución madre de 10 µg en 100 mL de metanol (Al-Hadithi, Saad y Grote, 2011).

En la **Tabla 2** y **Tabla 3** se detallan las concentraciones y el área pico utilizadas en cada curva de calibración.

**Tabla 2**

*Concentraciones de estándares correspondientes a la CBZ*

<b>Concentración estándares CBZ (mg/L)</b>	<b>Área pico (mAU*min)</b>
0,00	0,0000
0,10	0,1590
0,50	0,2768
1,00	0,7777
2,50	1,3649
5,00	2,8610
10,00	5,5248

**Tabla 3***Concentraciones de estándares correspondientes al DCF*

Concentración estándares DCF (mg/L)	Área pico (mAU*min)
0,00	0,0000
0,10	0,9672
0,50	1,4326
1,00	2,0489
5,00	10,6521
10,00	17,9854
50,00	73,6901

**Lectura y preparación de las muestras en el HPLC-UV.**

Se tomaron 100 mL de muestra previamente filtrados al vacío, 125 µm.

Para realizar este tipo de análisis se concentraron en el equipo de calentamiento Reacti Therm Ts-18824 (150 °C). Seguido las muestras fueron filtradas nuevamente por filtros cuyo tamaño de poro es de 0,45 y 0,22 µm. Finalmente se colocó en viales de 1,5 mL de capacidad para su lectura como se observa en la **Figura 20**.

**Figura 20**

*Muestras preparadas (concentradas y filtradas) en viales de 1,5 mL*



Antes de realizar la determinación de fármacos en el UHPLC, se realizó un lavado de la columna C18 Hypersil Gold (longitud: 150 mm; diámetro: 4,6 mm y tamaño de partícula: 5  $\mu\text{m}$ ) con etanol durante 1 h. Se preparó la fase móvil para cada contaminante emergente. El volumen inyectado es de 20  $\mu\text{L}$ , seguido se pasaron por un desgasificador por 30min y finalmente transportados por medio de una bomba cuaternaria. En la **Tabla 4** se indican los parámetros considerados para la lectura de CBZ y DCF respectivamente.

**Tabla 4**

*Parámetros considerados para la lectura de CBZ y DCF*

<b>Parámetro</b>	<b>CBZ</b>	<b>DCF</b>
Flujo (mL/min)	0,80	0,40
Tiempo de corrida (min)	4,00	4,00
Fase móvil	Acetonitrilo:Fosfato monobásico 0,6 mM (58:42)	Metanol:Agua (60:40)
Longitud de onda (nm)	288	220
Volumen inyección ( $\mu\text{L}$ )	20	20

### **Evaluación de alternativas de remoción de carbamazepina y diclofenaco en agua mediante el uso de nanotecnología**

Para la evaluación de alternativas de remoción de CBZ y DCF mediante nanocompuestos, se realizó una comparación entre la “Degradación utilizando nanocompuestos de paladio y plata” y la “Remoción con nanocompuestos de disulfuro de molibdeno y óxido de grafeno ( $\text{MoS}_2/\text{rGO}$ )” sintetizados con extracto de

cochinilla (Oñate, 2018; Noboa, 2019). Los dos proyectos señalados anteriormente se desarrollaron en un periodo de 11 y 12 meses respectivamente.

### ***Obtención de nanocompuestos***

#### **Preparación del óxido de grafeno (GO).**

Se obtuvo el grafito en polvo a partir de lápices, como materia prima de la preparación del GO. Se siguió el método modificado de Hummer y Offeman para la preparación su preparación:

- Fase I: añadir 3 g de grafito de polvo, 1,5 g de  $\text{NaNO}_3$  y 69 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado en un matraz. La disolución mantener en agitación constante y en un baño de hielo durante 30 min. Agregar lentamente 9 g de  $\text{KMnO}_4$  con agitación por 2 h.
- Fase II (temperatura media): retirar el baño de hielo y elevar la temperatura  $45\text{ }^\circ\text{C}$  durante 1h.
- Fase III (alta temperatura): agregar 138 mL de agua destilada y agitar por 30 min a  $90\text{ }^\circ\text{C}$ .
- Fase IV (síntesis): adicionar 360 mL de agua y 18 mL de peróxido de hidrógeno al 30 %; para la oxidación del  $\text{KMnO}_4$  residual. Centrifugar la mezcla durante 30 min a 3000 RPM. Realizar 3 lavados con una solución de HCl al 5 %.
- Finalmente secar el producto y almacenarlo (Murray, 2014).

#### **Obtención del extracto de cochinilla.**

- Secar los insectos en una estufa a  $60\text{ }^\circ\text{C}$  durante 15 h.
- Pulverizar la muestra seca con un mortero.

- Colocar 25 g de la muestra de cochinilla en 250 mL de agua en un frasco de vidrio ámbar alejado de la luz directa durante 24 h.
- Filtrar las muestras y realizar 6 lavados con agua destilada hasta obtener un sólido filtrado de color gris.
- Almacenar el extracto de cochinilla obtenido en un recipiente totalmente cerrado a 4 °C. El producto caracterizar mediante espectrofotometría UV-VIS (Avilés, 2017).

**Síntesis de nanocompósitos de plata.** El método desarrollado para la síntesis de este tipo de nanocompósitos fue el establecido por Vizueté, con algunas modificaciones. Se consideraron ciertos parámetros que se muestran en la **Tabla 5**, con el objetivo de determinar el volumen de extracto de cochinilla (EC) necesario y la concentración de precursores sobre la superficie de GO (2016).

- Preparar soluciones madre de  $\text{AgNO}_3$  de 1, 5 y 10 mM y una solución de óxido de grafeno de 250  $\mu\text{g/mL}$ .
- Mezclar las dos soluciones en un baño ultrasónico durante 30 min.
- Ajustar el EC a un pH igual de 8 (Kumar, 2016).
- Añadir el EC a distintos volúmenes: 1, 5 y 10 mL con la solución de GO y mantener en agitación constante por 30 min.
- Finalmente agregar 5 mL de  $\text{AgNO}_3$  por goteo, de esta forma se obtuvo el óxido de grafeno reducido (rGO).
- Agitar la mezcla durante 24 h.

**Síntesis de nanocompósitos de paladio.** En cuanto a los nanocompósitos de rGO y Paladio se consideró el método establecido por Darabdhara en el año 2015.



- Preparar 5 mL de soluciones 1, 5 y 10 mM de Hexacloropaldato de Potasio ( $K_2PdCl_6$ ) y añadir 4mL junto con el EC y con 20 mL de GO.
- Mantener en agitación constante a 100 RPM por 24 h para que se dé la sintetización.
- Purificar la solución mediante un proceso de centrifugación a 14 000 RPM por 20 min.
- Realizar lavados con etanol al 10 % y agua destilada hasta obtener un sobrenadante totalmente transparente.
- Liofilizar el producto obtenido para su posterior almacenamiento y caracterización.

**Tabla 5**

*Parámetros considerados para la síntesis de nanocompuestos*

<b>Precursor</b>	<b>Volumen EC (mL)</b>	<b>pH EC</b>	<b>Concentración (mM)</b>	<b>Tiempo (h)</b>	<b>Agitación (RPM)</b>
AgNO <sub>3</sub>	1-10	8	1; 5; 10	24	100
K <sub>2</sub> PdCl <sub>6</sub>	1-4	8	0,5; 1,0; 1,5	24	100

**Síntesis de nano estructuras de MoS<sub>2</sub>.** Huang, Huang, Liu, Fang, y Liu; establecieron un método para sintetizar nano estructuras de MoS<sub>2</sub>; en el cual se debe:

- Dispersar 0,30 g de Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>•2H<sub>2</sub>O en 40 mL de agua en un baño ultrasónico.
- Ajustar el pH a 6,5 con una solución 0,1 M de NaOH.
- Añadir 0,80 g de L-cisteína y aforar a 80 mL con agua destilada y mantener con agitación constante durante 1 h.
- Calentar la mezcla en un reactor de acero inoxidable a 180 °C por 48 h.

- Dejar enfriar hasta temperatura ambiente, filtrar el producto y realizar lavados con etanol absoluto.
- Finalmente secar el sólido por 24 h a 60 °C (2017).

### **Síntesis de nanocompuestos de MoS<sub>2</sub>/rGO.**

- En un baño de ultrasonido cuya amplitud debe mantenerse al 25 % colocar 0,5 g de las nanoestructuras obtenidas en el procedimiento anterior y 50 mL de alcohol isopropílico, durante 4 h. Este proceso realizar en un baño de hielo tratando de mantener la temperatura constante.
- Realizar el paso anterior con 0,5 g de GO previamente preparado y 50 mL alcohol isopropílico.
- Centrifugar cada solución por separado a 1 500 RPM por 45 min.
- Secar en una estufa a 90 °C el sólido resultante.
- A 100 mL de una solución compuesta por: 71 % de MoS<sub>2</sub> y 29 % de GO; añadir 50 mL de extracto de cochinilla. Mantener la solución a agitación constante y a 90 °C por 3 h.
- Centrifugar a 1500 RPM y realizar 3 lavados con alcohol isopropílico hasta que se haya eliminado la mayor parte del extracto. Secar el nanocompósito a 30 °C por 3 h.

### **Degradación de contaminantes emergentes**

#### ***Ensayos de degradación de fármacos mediante el uso de luz natural o un simulador artificial***

Los ensayos de degradación se los realizó con soluciones sintéticas de CBZ y DCF de 0,05 mg/mL obtenidas a partir de una solución madre. Para el DCF se trituró una tableta de 50 mg y se disolvió en una solución 1:1 metanol-agua; y para la CBZ se disolvió una tableta de 200 mg previamente triturada en metanol al 100 % como

se muestra en la **Tabla 6** (Farmacopea, INAME). De cada solución madre se toman alícuotas para conseguir la concentración detallada en la **Tabla 7**.

**Tabla 6**

*Soluciones sintéticas madre de CBZ y DCF*

<b>Sol. madre</b>	<b>Volumen (mL)</b>	<b>Tableta (mg)</b>	<b>Concentración (mg/mL)</b>
CBZ	50	200	4
DCF	10	50	5

**Tabla 7**

*Concentración de fármacos en soluciones sintéticas*

<b>Fármaco</b>	<b>Volumen de alícuota (mL)</b>	<b>Concentración (mg/mL)</b>
CBZ	1,250	0,050
	0,125	0,005
DCF	1,000	0,050
	0,100	0,005

Al poner en contacto las soluciones sintéticas con los nanocompuestos se realizó la liofilización de estos, con el material resuspendido se trabajó con una misma concentración para los tres NCs seleccionados de 100 mg/L. Finalmente se colocó 1 mL de la solución en viales de 1,5 mL y se los aforó con agua tipo I. Todas las muestras se colocaron bajo un simulador de luz solar y luz solar natural durante 4 h.

### ***Análisis de la degradación de fármacos mediante el uso de nanocompuestos***

En cuanto a los ensayos de degradación de CBZ y DCF en el río Machángara, se tomó en consideración el NC con el cual se alcanzó la máxima degradación en los ensayos mediante luz natural y con el simulador. Con la determinación de la mejor alternativa de NCs se evaluará la cinética de degradación tanto de la CBZ y DCF en diferentes tiempos: 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180 y 240 min.

## **Diseño teórico de la fase de retención para adaptarse a una PTAR**

### ***Definición del diagrama de flujo***

Se estableció un proceso que permita la mayor remoción de contaminantes emergentes en el río Machángara, a partir de los resultados obtenidos en el proceso experimental. Se elaboró un diagrama de bloques (BFD), considerando los balances de masa correspondiente a la fase de retención de fármacos de una PTAR.

### ***Dimensionamiento de equipos***

Para determinar las dimensiones de los equipos para la fase de retención que podrá adaptarse a una PTAR, se tomó a consideración el caudal de la planta de tratamiento que maneja la PTAR de Quitumbe. En cuanto a la presencia de CBZ y DCF se consideró la máxima concentración detectada a lo largo de la cuenca del río Machángara. El nanocompuesto seleccionado para el tratamiento es del cual se obtuvo la mayor retención con las soluciones sintéticas en los estudios a escala de laboratorio. La selección de los equipos se realizó de acuerdo con el diagrama de flujo del proceso y su dimensionamiento con base al caudal manejado por la PTAR de Quitumbe. Todos los equipos, se dimensionaron considerando la capacidad de la PTAR y con un sobredimensionamiento del 20 %, debido a que se trabajaría con agitación constante y por norma de seguridad.

## Resultados y Discusión

### Caracterización Físicoquímica

#### *Temperatura*

Los resultados medidos de este parámetro in situ se muestran en la **Tabla 8** y **Figura 21**; y el criterio de calidad admisible según TULSMA con respecto a la temperatura es de menos de 20 °C. Como se puede visualizar la temperatura media de la cuenca del río Machángara es de 17,02 °C. Y la temperatura en los puntos de muestreo varían entre los 16,10 °C (T4) y los 18,30 °C (T9); parámetros que se encuentran dentro del rango permisible como se observa en la **Figura 21**. Todas los puntos a lo largo del río están por debajo del límite máximo permisible según la normativa ecuatoriana.

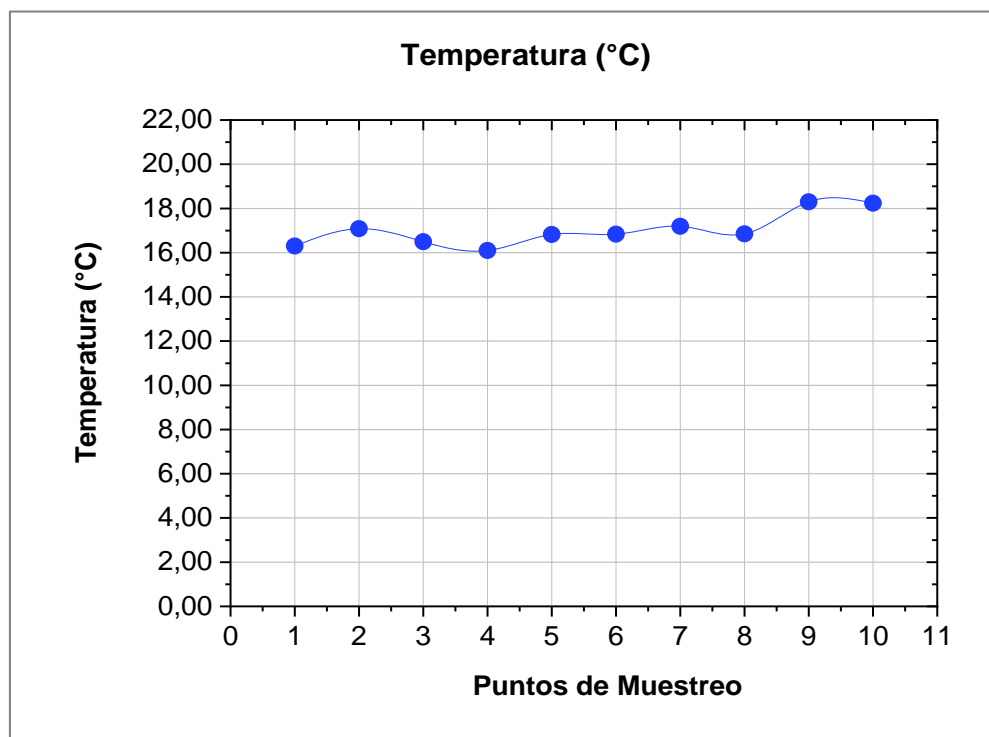
**Tabla 8**

*Temperatura en los puntos de muestreo del río Machángara*

<b>Punto de muestreo</b>	<b>Muestreo 1 (°C)</b>	<b>Muestreo 2 (°C)</b>	<b>Muestreo 3 (°C)</b>	<b>Muestreo 4 (°C)</b>	<b>Media (°C)</b>
T1	16,20	16,40	16,30	16,30	16,30
T2	16,90	17,20	17,15	17,10	17,09
T3	16,08	16,50	17,20	16,20	16,50
T4	16,30	15,10	16,40	16,60	16,10
T5	16,70	17,30	16,50	16,80	16,83
T6	16,85	16,80	16,80	16,90	16,84
T7	17,18	17,15	17,20	17,25	17,20
T8	17,25	17,30	15,70	17,15	16,85
T9	18,70	18,20	17,80	18,50	18,30
T10	18,85	18,60	17,60	17,90	18,24
<b>Media</b>	17,10	17,06	16,87	17,07	<b>17,02</b>
<b>Criterio de Calidad Admisible &lt;20 °C</b>					

**Figura 21**

*Resultados obtenidos de temperatura en el muestreo del río Machángara*



### ***Potencial hidrógeno***

Los resultados de pH obtenidos en los puntos de muestreo a lo largo de la cuenca del río Machángara se muestran en la **Tabla 9**.

Donde se evidencia que todas las muestra tomadas cumplen con el criterio de calidad admisible en aguas dulces del TUSLMA (2015).

**Tabla 9**

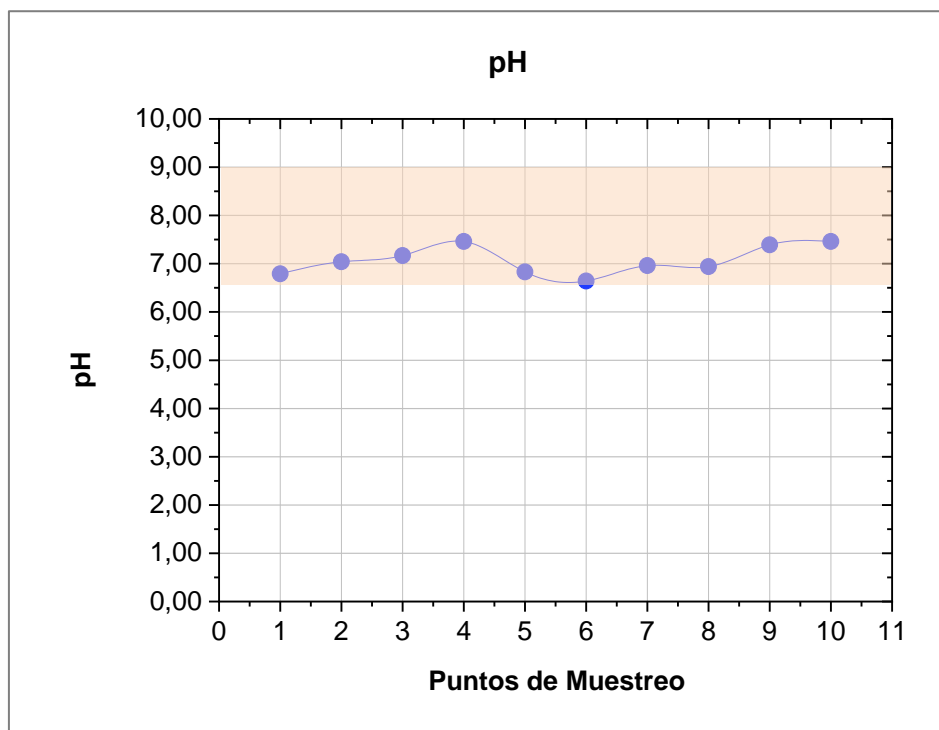
*Potencial hidrógeno en los puntos de muestreo del río Machángara*

Punto de muestreo	Muestreo 1	Muestreo 2	Muestreo 3	Muestreo 4	Media
T1	6,81	6,73	6,78	6,84	6,79
T2	7,00	7,15	7,00	7,00	7,04
T3	7,70	6,82	7,11	7,03	7,17
T4	7,66	6,93	8,08	7,16	7,46
T5	5,55	7,23	7,27	7,25	6,83
T6	5,40	7,00	7,11	7,03	6,64
T7	7,10	6,80	6,89	7,05	6,96
T8	6,90	6,83	6,98	7,03	6,94
T9	7,98	7,24	7,12	7,20	7,39
T10	8,06	7,35	7,20	7,21	7,46
<b>Media</b>	<b>7,02</b>	<b>7,01</b>	<b>7,15</b>	<b>7,08</b>	<b>7,06</b>

**Criterio de Calidad Admisible 6,5 - 9**

**Figura 22**

*Resultados obtenidos del potencial hidrógeno en el muestreo del río Machángara*



En la **Figura 22** se muestra la gráfica del pH frente a cada uno de los puntos de muestreo siendo el que presenta el menor valor el punto T6 que se encuentra en el sector del Puente Sena al sur de la ciudad de Quito. Esto se puede deber a que es una zona urbana de alta movilidad; el agua está en contacto con residuos sólidos y líquidos de los hogares, este punto de muestreo presentó un apariencia espumosa y mal olor.

En cuanto a los puntos con mayor valor de pH:7,46; son los: T4 y T10 que son zonas alejadas del sur y oriente de la ciudad. Con un pH ligeramente superior a 7 se produce la precipitación de sales solubles.

Se debe considerar que el pH del agua modula el riesgo de toxicidad de algunos compuestos químicos tales como el amoníaco, considerado un indicador para la presencia de vida silvestre (Kubitza, 2016). Una variación de pH tiende a romper el balance químico del agua y movilizar a los contaminantes, condiciones tóxicas.

### ***Conductividad eléctrica***

La conductividad eléctrica se determinó in situ y los valores obtenidos se indican en la **Tabla 10**. Se consideró como límite máximo admisible 600  $\mu\text{S}/\text{cm}$  según la norma Chilena.

El TULSMA no considera este parámetro como un criterio de calidad admisible para preservar la vida acuática en el agua dulce.



Tabla 10

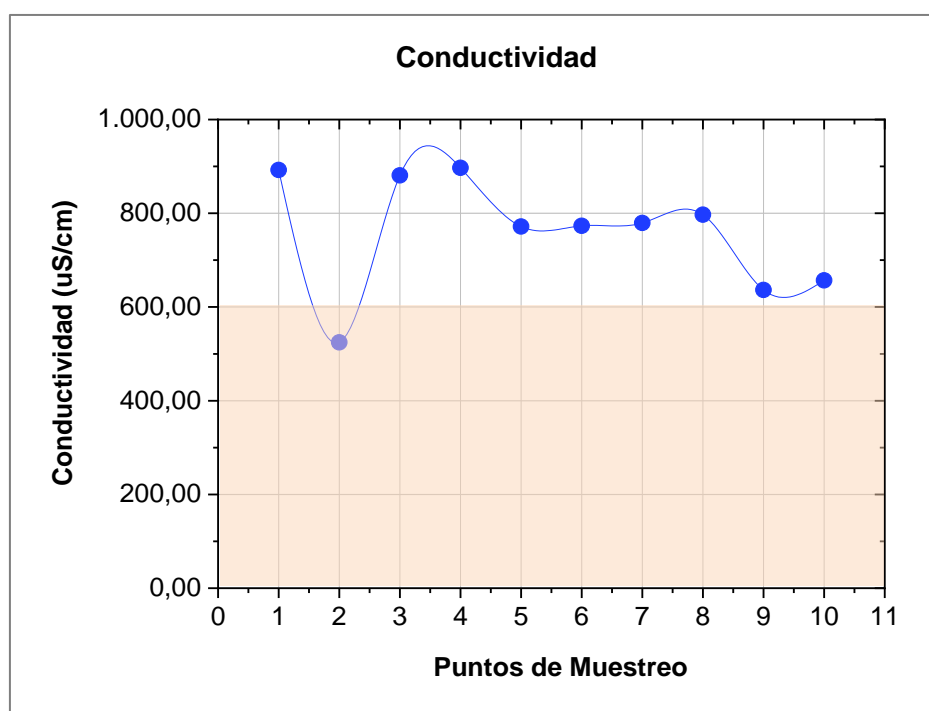
Conductividad eléctrica en los puntos de muestreo del río Machángara ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )

Punto de muestreo	Muestreo 1	Muestreo 2	Muestreo 3	Muestreo 4	Media
T1	891,60	895,00	893,00	890,00	892,40
T2	524,00	525,00	524,50	525,20	524,68
T3	883,03	882,10	869,40	889,30	880,96
T4	857,40	857,50	1001,00	871,90	896,95
T5	774,97	771,50	772,90	767,20	771,64
T6	761,10	771,40	781,20	779,30	773,25
T7	779,15	776,90	781,40	779,50	779,24
T8	840,60	777,30	774,70	795,50	797,03
T9	726,50	606,60	607,40	605,50	636,50
T10	729,20	636,80	633,80	627,90	656,93
<b>Media</b>	<b>776,76</b>	<b>750,01</b>	<b>763,93</b>	<b>753,13</b>	<b>760,96</b>

**Límite máximo admisible < 600  $\mu\text{S}/\text{cm}$**

Figura 23

Resultados obtenidos de la conductividad eléctrica en el muestreo del río Machángara



En la **Figura 23** se muestra la conductividad eléctrica medida en los puntos de muestreo, en la que se evidencia que el único punto que está dentro del límite máximo admisible es el T2 (524,68  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) debido a que es el agua ya tratada en la PTAR de Quitumbe. Toda la cuenca del río Machángara presentó una conductividad eléctrica superior a 636,50  $\mu\text{S}/\text{cm}$  como límite inferior y como límite superior 896,95  $\mu\text{S}/\text{cm}$  en T4 en el sector del Recreo. Esto puede deberse a la presencia de sólidos disueltos entre ellos la presencia de gran cantidad de cloruros.

### **Sólidos suspendidos totales (SST), Sólidos totales disueltos (SDT) y ST**

Los SST, SDT y ST a lo largo de la cuenca del río Machángara fueron determinados en el laboratorio, los resultados se detallan en la **Tabla 11**. Los límites admisibles máximos para los SST y ST son 100 y 1 600 mg/L (TULSMA, 2015).

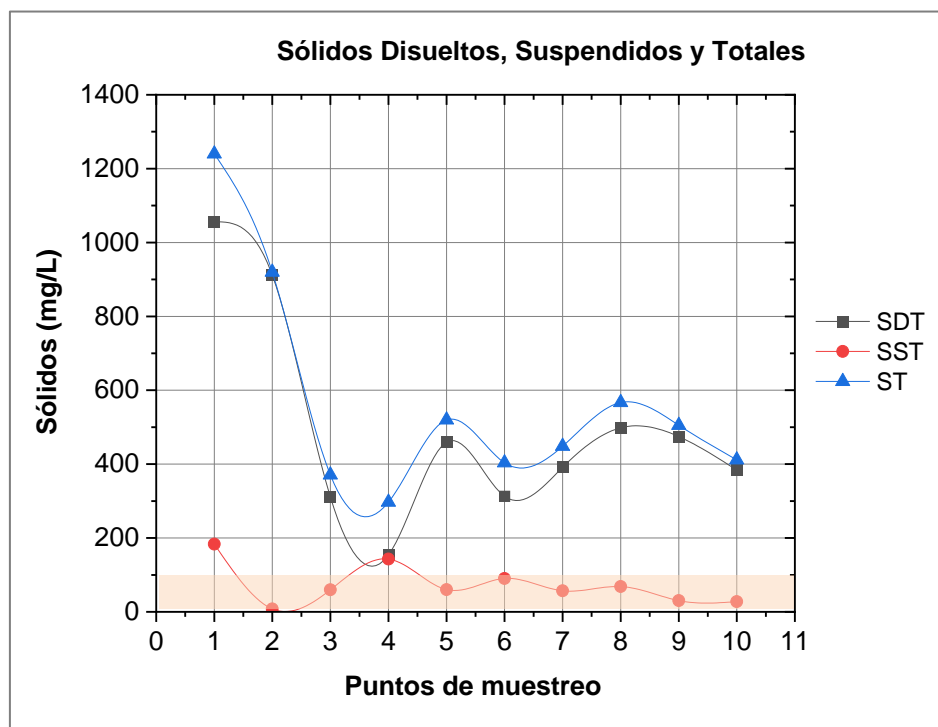
**Tabla 11**

*Sólidos suspendidos totales (SST), sólidos totales disueltos (SDT) y sólidos totales (ST) en los puntos de muestreo del río Machángara*

<b>Punto de muestreo</b>	<b>SDT (mg/L)</b>	<b>SST (mg/L)</b>	<b>ST (mg/L)</b>
T1	1056,50	183,50	1240,00
T2	912,00	8,00	920,00
T3	311,00	59,75	370,75
T4	154,25	143,00	297,25
T5	459,48	60,25	519,73
T6	313,00	90,50	403,50
T7	391,50	57,00	448,50
T8	498,50	68,50	567,00
T9	474,75	30,50	505,25
T10	383,75	27,75	411,50
<b>Límite máximo admisible (mg/L)</b>		<b>&lt; 100</b>	<b>&lt; 1 600</b>

**Figura 24**

Resultados obtenidos sólidos suspendidos totales (SST), sólidos totales disueltos (SDT) y sólidos totales (ST) en el muestreo de la cuenca del río Machángara



En la **Figura 24** se puede visualizar que los SDT varían entre los 154,25 mg/L (T4- El Recreo) hasta los 1 056,50 mg/L (T1-Entrada a la PTAR); este tipo de sólidos incluyen sales, minerales, metales, compuestos orgánicos e inorgánicos disueltos menores a 1,5 micras.

En cuanto a los SST, solo dos puntos de muestreo están sobre el rango permisible de la norma Ecuatoriana T1 con 183,50 mg/L y T4 con 143,00 mg/L. Los puntos con menos cantidad de SST son los T9 y T10 con: 30,50 y 27,75 respectivamente, este se puede deber a que se encuentra en una zona más alejada de la ciudad de Quito.

Todos los ST determinados a lo largo de río están por debajo del límite máximo admisible. Siendo el de mayor proporción en T1-Entrada de la PTAR (1 240 mg/L), esto se puede deber a que es la recolección subterránea de toda el agua residual proveniente del sur del DMQ.

### **Sólidos sedimentables**

Los sólidos sedimentables en los distintos puntos de muestreo se evidencian en la **Tabla 12**.

Estos datos sirven para evaluar que sólidos pueden ser removidos por sedimentación convencional. Se puede decir que en promedio un 75 % de estos sólidos son orgánicos y un 25 % inorgánicos (Mayo, 2017).

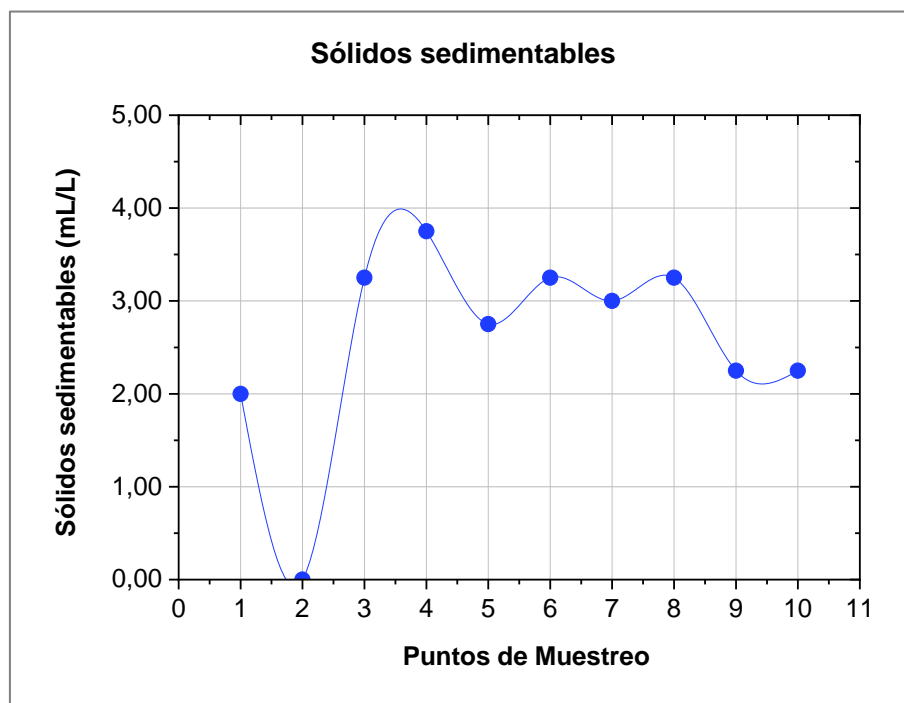
**Tabla 12**

*Sólidos sedimentables en los puntos de muestreo del río Machángara (mL/L)*

<b>Punto de muestreo</b>	<b>Muestreo 1</b>	<b>Muestreo 2</b>	<b>Muestreo 3</b>	<b>Muestreo 4</b>	<b>Media</b>
T1	1,00	2,00	2,00	3,00	2,00
T2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
T3	3,00	3,00	3,00	4,00	3,25
T4	4,00	4,00	3,00	4,00	3,75
T5	3,00	2,00	3,00	3,00	2,75
T6	4,00	3,00	3,00	3,00	3,25
T7	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
T8	5,00	2,00	3,00	3,00	3,25
T9	2,00	2,00	3,00	2,00	2,25
T10	2,00	2,00	3,00	2,00	2,25
<b>Media</b>	2,70	2,30	2,60	2,70	<b>2,58</b>

**Figura 25**

*Resultados obtenidos sólidos sedimentables en el muestreo de la cuenca del río Machángara*



En la **Figura 25** se muestran los sólidos sedimentables presentes en cada punto de muestreo del río Machángara con un promedio de 2,58 mL/L. La mayor cantidad de sólidos sedimentables se evidencian en el punto T4 con 3,75 mL/L y la muestra que no presento sólidos sedimentables fue a la salida de la PTAR de Quitumbe. La presencia de sólidos sedimentables a los largo del río Machángara puede ser por la presencia de partículas orgánicas: 75 % e inorgánicas 25 %. Esta cuenca arrastra gran material particulado debido al desnivel de la zona y a las descargas residuales de las zonas residenciales.

#### **Determinación de turbidez**

La turbidez es un parámetro que se relaciona con las partículas suspendidas, en la **Tabla 13** se puede observar los resultados en cada punto de muestreo.

Tabla 13

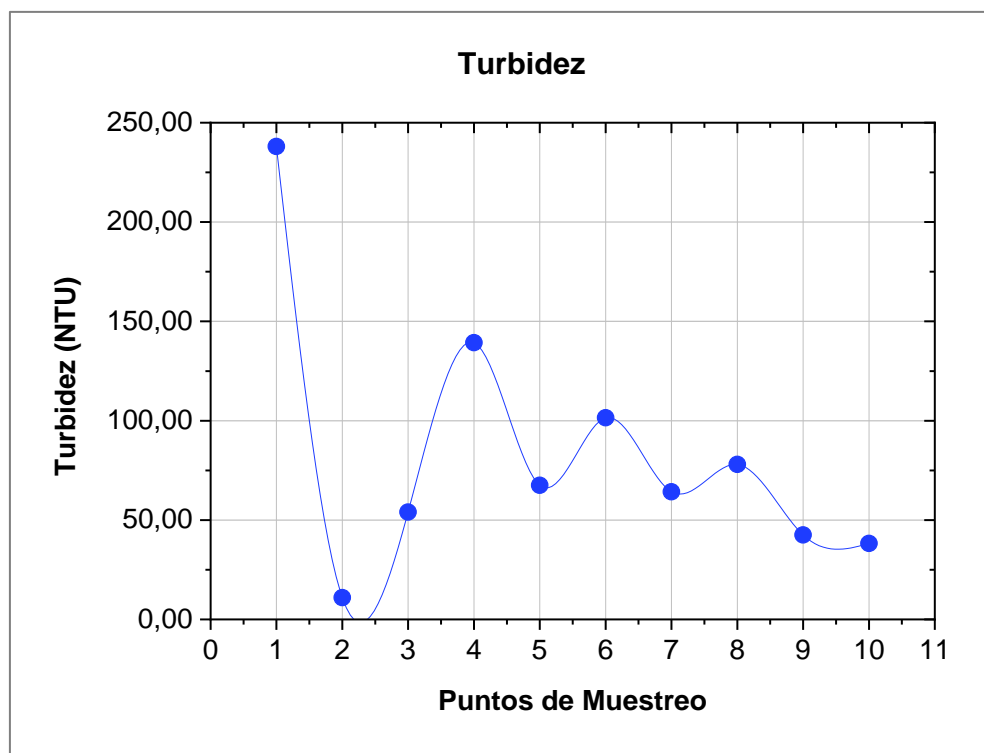
*Turbidez en los puntos de muestreo del río Machángara (NTU)*

Punto de muestreo	Muestreo 1	Muestreo 2	Muestreo 3	Muestreo 4	Media
T1	239,00	237,00	237,00	239,00	238,00
T2	11,00	11,00	12,00	10,00	11,00
T3	60,00	48,00	52,00	56,00	54,00
T4	100,00	177,00	157,00	123,00	139,25
T5	73,00	61,00	65,00	71,00	67,50
T6	72,00	128,00	112,00	94,00	101,50
T7	59,00	68,00	63,00	67,00	64,25
T8	81,00	76,00	77,00	78,00	78,00
T9	30,00	51,00	45,00	44,00	42,50
T10	42,00	32,00	40,00	39,00	38,25
<b>Media</b>	<b>76,70</b>	<b>88,90</b>	<b>86,00</b>	<b>82,10</b>	<b>83,43</b>

Según la norma, se establece que la turbidez para aguas dulces debe ser menor a 100 NTU.

Figura 26

*Resultados obtenidos de turbidez en el muestreo de la cuenca del río Machángara*



Como se pudo observar en la tabla anterior existen dos puntos que no cumplen con esto; T1 (238 NTU), T4 (139,25 NTU) y T6 (101,50). Para observar la variación de la turbidez en la cuenca del río se muestra la **Figura 26**; donde los cambios suscitados tienden a hacerlo de manera aleatoria. Esto se puede deber a: son zonas con alta erosión del suelo, existen descargas directas al cuerpo de agua y la presencia de escorrentía urbana. Las cuencas con mayor turbidez absorben calor de la luz solar, por lo tanto, menor concentración de oxígeno en el agua (decrece la actividad fotosintética de plantas) (Cevallos, 2021).

### Determinación de dureza total

La dureza total en los puntos de muestreo se muestra en la **Tabla 14** expresados en mg/L. Este parámetro ayuda a determinar la presencia de compuestos minerales en el agua (sales de magnesio y calcio).

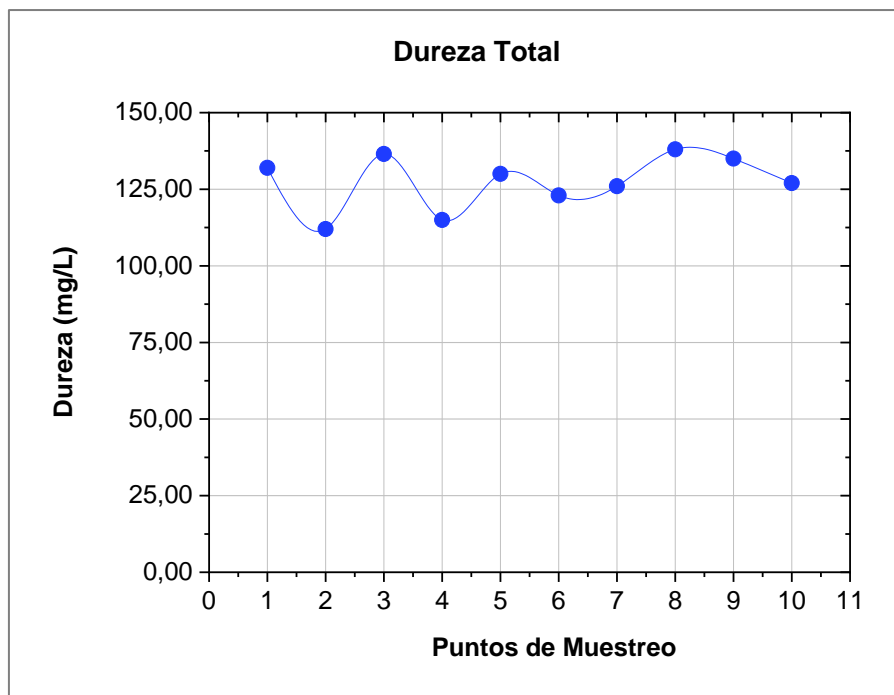
**Tabla 14**

*Dureza en los puntos de muestreo del río Machángara*

<b>Punto de muestreo</b>	<b>Muestreo 1</b>	<b>Muestreo 2</b>	<b>Muestreo 3</b>	<b>Muestreo 4</b>	<b>Media</b>
T1	136,00	124,00	136,00	132,00	132,00
T2	104,00	116,00	120,00	108,00	112,00
T3	136,00	140,00	138,00	132,00	136,50
T4	88,00	136,00	112,00	124,00	115,00
T5	120,00	140,00	128,00	132,00	130,00
T6	120,00	124,00	128,00	120,00	123,00
T7	120,00	132,00	128,00	124,00	126,00
T8	136,00	144,00	136,00	136,00	138,00
T9	144,00	124,00	140,00	132,00	135,00
T10	124,00	132,00	128,00	124,00	127,00
<b>Media</b>	122,80	131,20	129,40	126,40	<b>127,45</b>

**Figura 27**

*Resultados obtenidos de la dureza total en el muestreo del río Machángara*



La **Figura 27** muestra que los valores de dureza oscilan entre 112,00 y 138,00 mg/L a lo largo de la cuenca del río; por ello este tipo de aguas se las considera como moderadamente duras (75-200 mg/L) (Soto, 2015). En el punto T8 - Guápulo se presenta un mayor valor en la dureza (138 mg/L) esto se puede deber fundamentalmente a la formación geológica del sector por el cual atraviesa el agua a su captación. Los puntos que se encontraban a un mayor desnivel (T3, T8 y T9) presentan mayor presencia de sales de calcio y magnesio (dureza).

### **Determinación de aniones**

En cuanto a los aniones se determinaron: Cloruros ( $\text{Cl}^-$ ), Nitratos ( $\text{NO}_3^-$ ), Nitritos ( $\text{NO}_2^-$ ), Sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) y Fosfatos ( $\text{PO}_4^{3-}$ ). Estos resultados se detallan en la **Tabla 15**, al igual que el límite máximo admisible establecido en el TULSMA.



Tabla 15

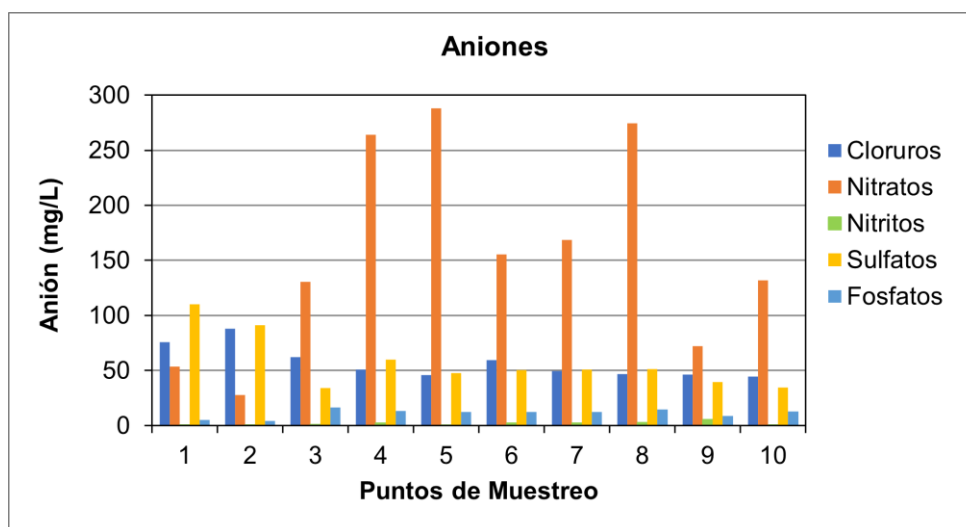
Aniones presentes en los puntos de muestreo del río Machángara (mg/L)

Punto de muestreo	Cloruros	Nitratos	Nitritos	Sulfatos	Fosfatos
T1	75,98	53,75	0,22	110,00	5,25
T2	87,97	27,75	0,03	91,00	4,15
T3	61,98	130,75	0,69	34,00	16,58
T4	50,98	264,00	2,02	60,00	13,48
T5	45,99	288,25	0,47	47,75	12,35
T6	59,48	155,50	2,30	50,50	12,38
T7	49,48	168,50	2,02	51,00	12,18
T8	46,99	274,50	2,81	51,50	14,53
T9	46,49	72,25	5,42	39,75	8,58
T10	44,49	132,00	0,27	34,75	12,98
<b>Límite máximo Admisible (mg/L)</b>	<b>&lt; 141,0</b>	<b>&lt; 13,00</b>	<b>&lt; 0,20</b>	<b>-</b>	<b>-</b>

Para los Cl<sup>-</sup> se evidencia un descenso a lo largo de la cuenca desde el punto T3 hasta el punto T10 como muestra la **Figura 28**.

Figura 28

Resultados obtenidos de los aniones presentes en el muestreo de la cuenca del río Machángara



Todos los parámetros correspondientes a los  $\text{Cl}^-$  cumplen con el límite máximo admisible. Se puede decir que la cuenca presenta mayor presencia de cloruros río arriba debido al lavado de suelos por la presencia de lluvias en el sector. Mientras que en la zona oriental del DMQ las lluvias son menores. El contenido de nitratos en los puntos de muestreo supera el límite máximo admisible (13 mg/L), esto se debe a la presencia de gran cantidad de materia orgánica en descomposición, esto se verá reflejado en la determinación del DQO. Además, se puede visualizar que a pesar de que el punto T2 es a la salida de la PTAR no alcanza el límite permitido (27,75 mg/L). La mayor concentración de nitratos se dio en el punto T5 con 288,25 mg/L en el sector de la Villaflora. El sector se caracterizó por presentar botaderos y personas de escasos recursos improvisando casas a la orilla de este.

Los Nitritos resultantes en el muestreo sobrepasan los 0,2 mg/L que establece la normativa Ecuatoriana a excepción del punto T2 (0,03 mg/L). Son el resultado de la biodegradación de los nitratos y es un indicador de la contaminación fecal presente (Cabrera, Hernández, Gómez y Cañizares; 2018). Los puntos con mayor presencia de nitritos son: T4, T6, T7, T8 y T9 con 2,02; 2,30; 2,02; 2,81 y 5,42 mg/L respectivamente. En la **Figura 28** se puede observar que en T1 presenta la concentración más alta de sulfatos: 110 mg/L. Además, se da un decrecimiento de concentraciones de sulfatos a lo largo de la cuenca del río Machángara llegando al punto T10 con 34,74 mg/L. A mayor presencia de sulfatos, el agua tiende a presentar mayor turbidez y dureza (presencia de sales). En cuanto a los fosfatos, la norma Ecuatoriana no ha establecido el límite máximo admisible para aguas dulces. Según los resultados obtenidos los fosfatos en esta cuenca varían desde 4,15 mg/L (T2) hasta 16,58 mg/L (T3). Altas concentraciones de fosfatos denotan presencia de detergentes lineales, lo que puede provocar mayor presencia de algas y el incremento del estado de putrefacción del agua.

## Determinación de DQO

Los resultados obtenidos de la DQO se detallan en la **Tabla 16** siendo el criterio máximo de calidad admisible 40 mg/L según el TULSMA. En la **Figura 29**, se identifican que puntos presentan una DQO superior a la norma establecida.

**Tabla 16**

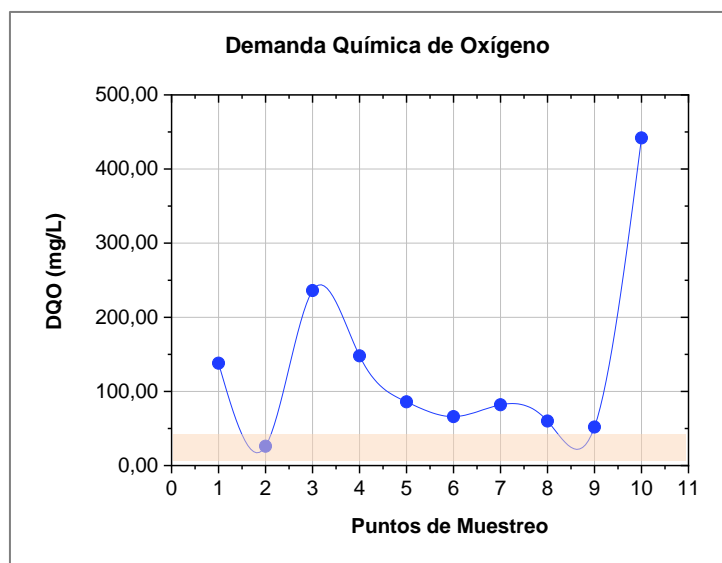
*Demanda química de oxígeno en los puntos de muestreo del río Machángara*

Punto de muestreo	DQO (mg/L)
T1	138
T2	26
T3	236
T4	148
T5	86
T6	66
T7	82
T8	60
T9	52
T10	442

**Límite máximo admisible (mg/L) < 40**

**Figura 29**

*Resultados obtenidos de la demanda química de oxígeno en el muestreo de la cuenca del río Machángara*



El punto T2 (26 mg/L) es el único dentro del límite admisible según la normativa. Los puntos que presentan mayor DQO son T1, T3, T4 y T10 con 138, 236, 148 y 442 mg/L respectivamente.

Esto puede deberse a que los puntos se encuentran en zonas pobladas, hospitales donde las descargas de aguas residuales son directas al río. Mientras más alto es la DQO más sustancias se pueden oxidar tanto por organismos o por sus propiedades químicamente dichas.

### Determinación de metales

En la **Tabla 17** se muestran los resultados de los siguientes metales: Cu, Ni, Fe y Zn a lo largo de la cuenca del río Machángara.

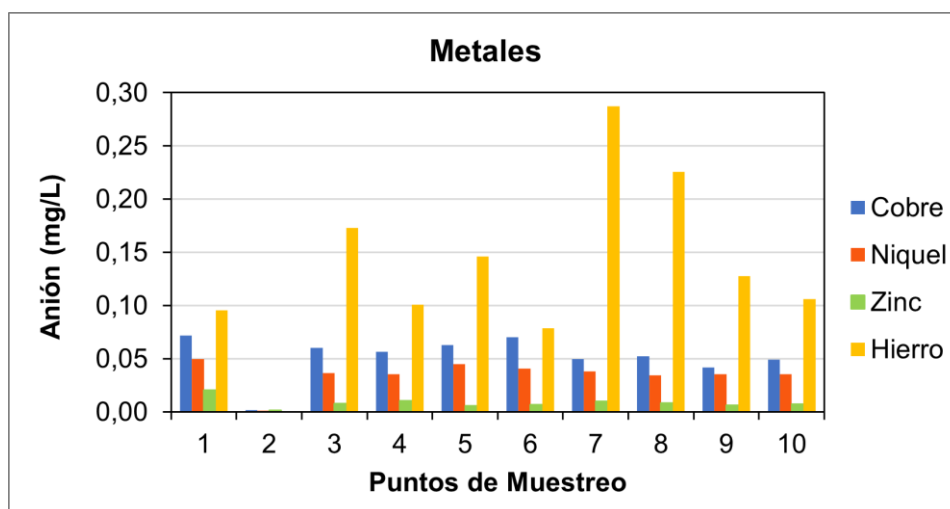
**Tabla 17**

*Metales presentes en los puntos de muestreo del río Machángara*

<b>Punto de muestreo</b>	<b>Cu</b>	<b>Ni</b>	<b>Zn</b>	<b>Fe</b>
T1	0,072	0,050	0,020	0,096
T2	0,002	0,001	0,001	0,000
T3	0,061	0,037	0,008	0,173
T4	0,057	0,036	0,011	0,101
T5	0,063	0,045	0,006	0,146
T6	0,071	0,041	0,007	0,079
T7	0,050	0,038	0,010	0,287
T8	0,053	0,034	0,009	0,226
T9	0,042	0,036	0,007	0,128
T10	0,049	0,035	0,007	0,106
<b>Límite máximo Admisible (mg/L)</b>	<b>&lt;0,005</b>	<b>&lt;0,025</b>	<b>&lt;0,030</b>	<b>&lt;0,300</b>

**Figura 30**

*Resultados obtenidos de los metales presentes en la cuenca del río Machángara*



La normativa ambiental ecuatoriana TULSMA (2015), establece como criterio máximo admisible en los metales; 0,005 mg/L (Cu); 0,025 mg/L (Ni); 0,030 mg/L (Zn) y 0,30 mg/L (Fe).

En la **Figura 30** se representó la concentración de los metales hallados en los puntos de muestreo. Todos los metales analizados son bioacumulables. Al analizar el Cu se puede observar que todos los puntos excepto T2 (0,002 mg/L) superan el límite máximo admisible con un rango entre 0,042 mg/L (T9) y 0,071 mg/L (T1). La presencia de Cu en el agua se debe a la presencia de industrias hojalateras.

En cuanto al Ni se da la misma situación anterior, todos los puntos excepto el punto a la salida de la PTAR (0,001 mg/L) superan el límite máximo admisible con un rango entre 0,034 mg/L (T8) y 0,050 mg/L (T1). La concentración de Zn es el único parámetro a lo largo del río que se encuentra por debajo del límite máximo admisible; con concentraciones desde los 0,001 mg/L (T2) hasta 0,011 mg/L (T4). En el punto T2 (entrada PTAR) no se detectó presencia de Fe, sin embargo, en el resto de puntos de muestreo se halló: 0,079 mg/L (T6) como el valor mínimo y 0,287

mg/L (T7) como el máximo. En su mayor parte se debe al contacto de esta cuenca con aguas subterráneas. La presencia de estos metales en el agua puede ser debido a causas de origen natural (enriquecimiento) o antropogénico. También se debe a la acción humana, los lixiviados de minería que llegan por arrastre y por actividades agrícolas (plaguicidas). En el DMQ existen todavía inmuebles antiguos cuyas tuberías son de metales pesados dándose una disolución del metal y alcanzando la cuenca del río como arribo final (Camacho, 2017).

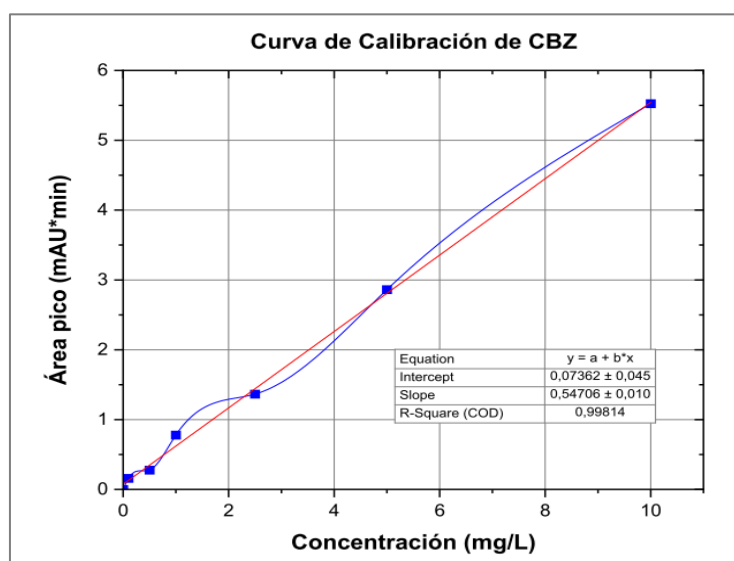
## Determinación de carbamazepina y diclofenaco

### Curva de calibración-Carbamazepina

Para el manejo del equipo de HPLC y resultados confiables se elaboró la curva de calibración (**Figura 31**), cuyo  $R^2$  es de 0,9981. Las concentraciones (mg/L) resultantes por cromatografía de alta eficiencia de CBZ a lo largo de la cuenca del río Machángara se puede visualizar en la **Tabla 18**.

### Figura 31

Curva de calibración de la carbamazepina (HPLC)



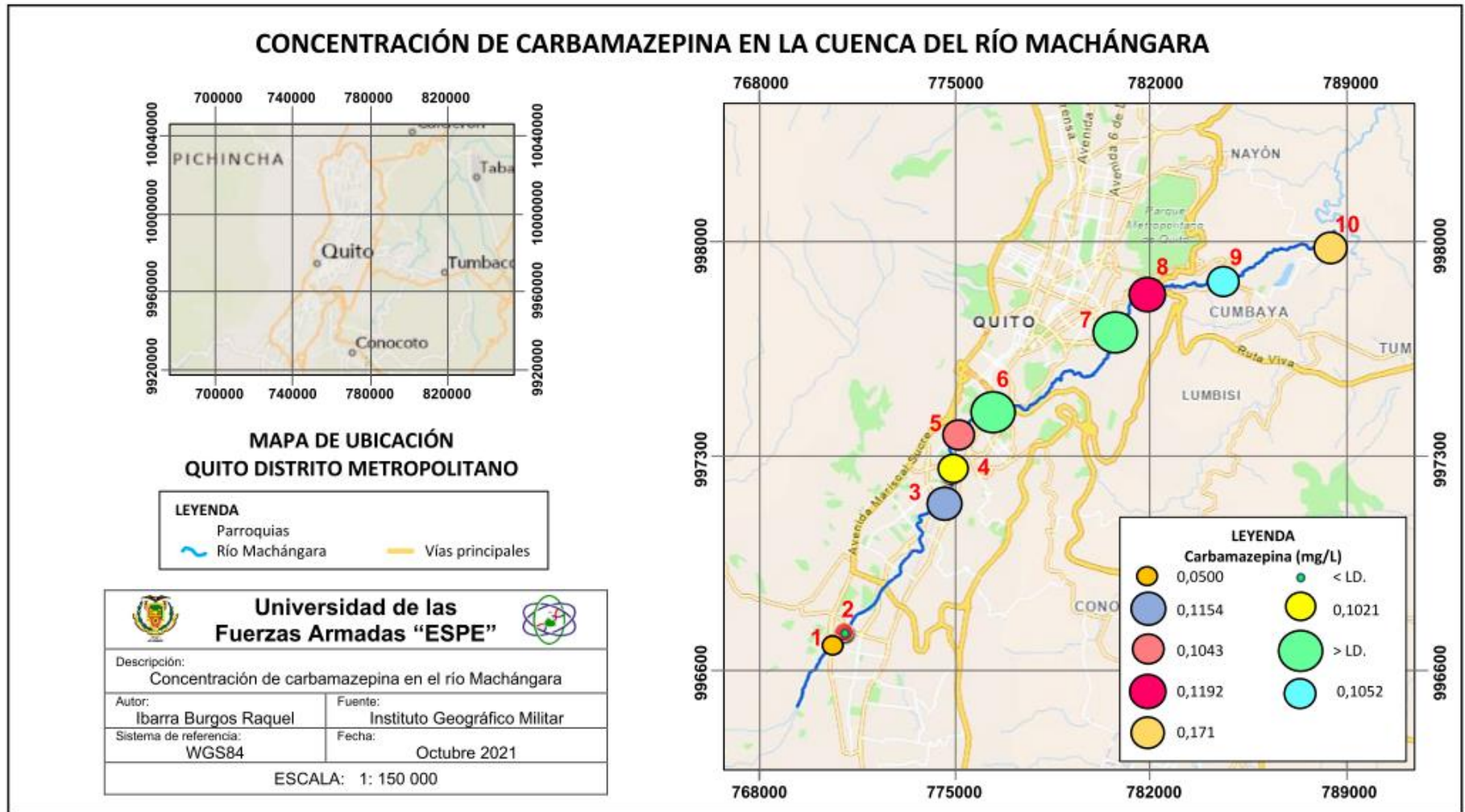
**Tabla 18***Concentración de CBZ en los puntos de muestreo del río Machángara*

<b>Punto de muestreo</b>	<b>Muestreo 1</b>	<b>Muestreo 2</b>	<b>Muestreo 3</b>	<b>Muestreo 4</b>	<b>Media</b>
T1	0,0500	0,0500	0,0500	0,0500	0,0500
T2	<L.D	<L.D	<L.D	<L.D	<L.D
T3	0,1156	0,1127	0,1168	0,1165	0,1154
T4	>L.D	0,1044	0,1008	0,1010	0,1021
T5	>L.D	0,1104	0,1007	0,1020	0,1043
T6	>L.D	>L.D	>L.D	>L.D	>L.D
T7	>L.D	>L.D	>L.D	>L.D	>L.D
T8	0,1169	0,1257	0,1168	0,1175	0,1192
T9	>L.D	>L.D	0,1089	0,1014	0,1052
T10	0,1226	0,1323	0,1078	0,1056	0,1171
<b>Media</b>	0,0405	0,0635	0,0702	0,0694	<b>0,0609</b>

En el punto T1 (Entrada PTAR) la concentración de CBZ es de 0,05 mg/L y en T2 está por debajo del límite de detección. Siendo este valor confiable debido a que se trata de la muestra tomada a la salida de la PTAR. En T3 se tiene un incremento considerable de la concentración de CBZ (0,1154 mg/L) ya que se le atribuye a la cercanía del Hospital del Sur. Los puntos T6 y T7 sobrepasaron el límite de detección del equipo, son los puntos que presentaron mayor turbidez y presencia de sales de calcio y magnesio. En T8, T9 y T10 se evidenció mayor concentración de CBZ, con relación a los demás puntos de muestreo: 0,1192; 0,1052; 0,1171 mg/L respectivamente debido a su persistencia en el ambiente. La media presente en la cuenca del río Machángara es de 0,0609 mg/L. La CBZ tiene un tiempo de vida media de 195 días y no es biodegradable. (Martínez, 2018). Este fármaco suele ser letal para los peces cuando la concentración supera los 43 ug/L. Suele adherirse a los sedimentos representando una amenaza para organismos que se alimentan de materia orgánica (Santos et al, 2020). Se ha demostrado q la remoción de CBZ en las PTARs por medio del uso de lodos activados es de alrededor del 6 % (Correia y Marcano, 2015).

Figura 32

Concentración de Carbamazepina a lo largo de la cuenca del río Machángara



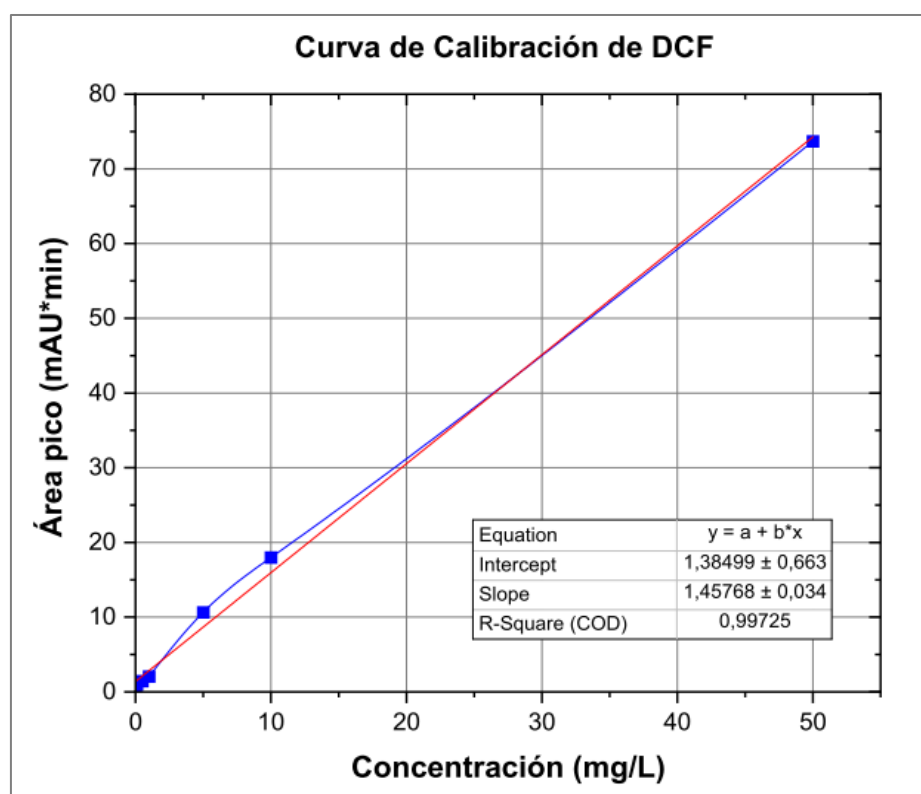


### Curva de calibración-Diclofenaco

Antes de analizar la concentración de DCF se realizó la curva de calibración del fármaco en el cromatógrafo de alta eficiencia como se observa en la **Figura 33**.

**Figura 33**

*Curva de calibración del diclofenaco (HPLC)*



Los resultados obtenidos correspondientes al diclofenaco se muestran en la **Tabla 19**, expresados en mg/L.

**Tabla 19**

*Concentración de DCF en los puntos de muestreo del río Machángara*

Punto de muestreo	Muestreo 1	Muestreo 2	Muestreo 3	Muestreo 4	Media
T1	48,0525	48,0525	48,0525	48,0525	48,0525
T2	14,0678	14,6804	13,8976	13,5167	14,0406
T3	13,5099	>L.D	7,2056	10,7143	10,4766
T4	>L.D	13,0616	6,5201	8,3735	9,3184
T5	20,2605	5,5340	7,0886	>L.D	10,9610
T6	>L.D	12,1573	9,8988	12,7580	11,6047
T7	13,1251	>L.D	11,3766	14,1903	12,8973
T8	14,7468	9,5558	>L.D	10,7142	11,6723
T9	>L.D	10,6691	10,5013	>L.D	10,5852
T10	>L.D	>L.D	>L.D	>L.D	>L.D
<b>Media</b>	20,6271	16,2444	14,3176	16,9028	<b>17,0230</b>

Como se puede observar en la **Figura 34** el punto de muestreo que presenta la mayor concentración de DCF es T1 con 48,0525 mg/L, ya que es una muestra tomada a la entrada de la PTAR, la cual recolecta toda el agua residual del sur de Quito. En el punto T2 la concentración resultante es 14,0406 mg/L esta muestra fue obtenida al finalizar el tratamiento de aguas residuales en Quitumbe. Lo que comprueba que un tratamiento de agua convencional no remueve completamente los contaminantes emergentes. Los puntos T10 se encuentran fuera del límite de detección del HPLC al igual que la concentración de DCF es la máxima observada en la **Figura 34**.

En T7, T8 y T9 se evidenció mayor concentración de DCF, con relación a los demás puntos de muestreo: 12,8973; 11,6723 y 10,5852 mg/L respectivamente debido a su persistencia en el ambiente. La concentración media de DCF presente en la cuenca del río Machángara es de 17,0230 mg/L.

Correia y Marcano en su investigación demostraron que una PTAR con métodos convencionales logra remover el 38 % de DCF presente en aguas residuales.

Figura 34

Concentración de Diclofenaco a lo largo de la cuenca del río Machángara



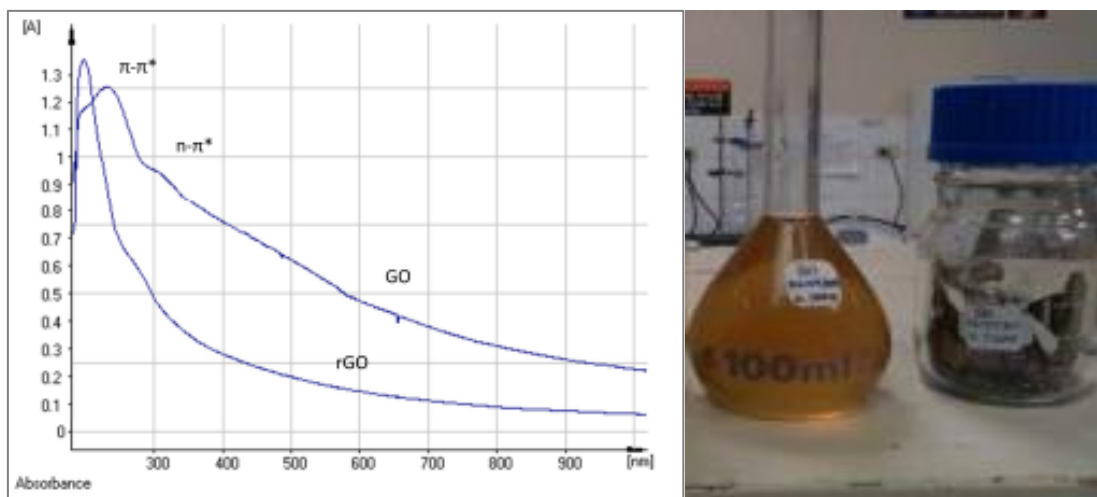
## Evaluación de alternativas de remoción de carbamazepina y diclofenaco en agua mediante el uso de nanotecnología

### Obtención de nanocompuestos

**Preparación del óxido de grafeno (GO)** El óxido de grafeno sintetizado posee un color ámbar, esto se debe a la solubilidad que presenta y al tiempo de síntesis en cada fase. En la **Figura 35** se observa el espectro UV-VIS de GO comercial y GO sintetizado en el proyecto. El GO es de naturaleza hidrofílica, presenta grupos polares.

### Figura 35

*Diagrama del Espectro UV-VIS de GO comercial y GO sintetizado (izquierda). b. Solución de síntesis de rGO antes y después de la filtración (derecha).*

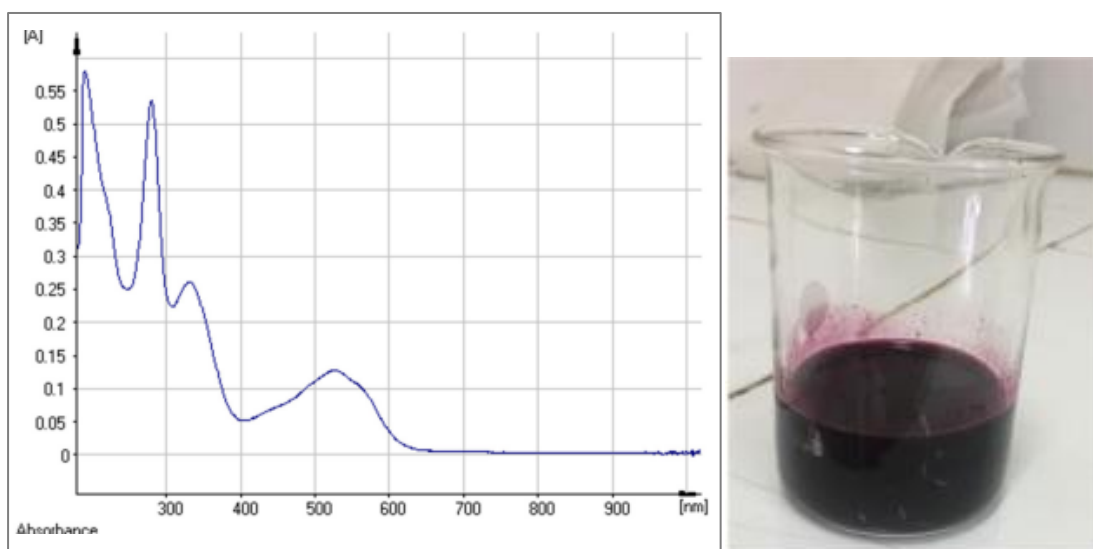


Nota: Tomado de *Síntesis de nanocompuestos de MoS<sub>2</sub>/rGO y determinación de su actividad fotocatalítica en la remoción de CBZ y DIC*, por Noboa, 2019; y de *Degradación de CBZ y DIC bajo la luz solar y artificial utilizando nanocompuestos de Pd y Ag sintetizados con extracto de cochinilla*, por Oñate, 2018. Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE.

**Obtención del extracto de cochinilla.** El extracto de cochinilla tiene una coloración intensa, se lo obtuvo por maceración con agua como solvente (por su estructura de glicósidos polares). En la **Figura 36** se muestra el extracto obtenido y su espectro UV-VIS.

### Figura 36

*Diagrama del Espectro UV-VIS del extracto de cochinilla utilizando como solvente agua a pH5.*



Nota: Tomado de *Síntesis de nanocompósitos de MoS<sub>2</sub>/rGO y determinación de su actividad fotocatalítica en la remoción de CBZ y DIC*, por Noboa, 2019, Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE.

Los polifenoles obtenidos en esta extracción fueron de alrededor de 10 029,72 mg/L; para ello se utilizó 50 mL del extracto en 100 mL de síntesis del nanocompósito (Oñate, 2018).

**Síntesis de nanocompósitos de plata.** En cuanto a la síntesis de nanocompósitos de Ag se evaluaron a distintas concentraciones y variación de pH como se muestra en la **Tabla 20**.

La síntesis de nanocompuestos de Ag a pH 5 no es eficiente debido a la solubilidad y formación nula que presenta al igual que a pH 12 a concentraciones 1 mM por la formación de precipitados. Un parámetro crítico en la formación de los Ag-NCs es la temperatura a 40 °C la síntesis es ineficiente mientras que a 25 °C la nucleación es rápida dando como resultado nanopartículas mono-dispersas.

**Tabla 20**

*Resultados de las condiciones de preparación de nanocompuestos de Ag a pH 5 y pH 12.*

pH	Conc. (mM)	Coloración	Precipitación	Sol.	Formación NC
5	10	Café rojizo	Si	Nula	No
	5	Rojo	Si	Nula	No
	1	Rojo trasparente	Si	Nula	No
12	10	Café grisácea	No	Si	Si
	5	Café	No	Si	Si
	1	Café transparente	Si	Nula	No

**Síntesis de nanocompuestos de paladio.** La síntesis de Pd-NCs se realizó con las condiciones de la **Tabla 21**.

**Tabla 21**

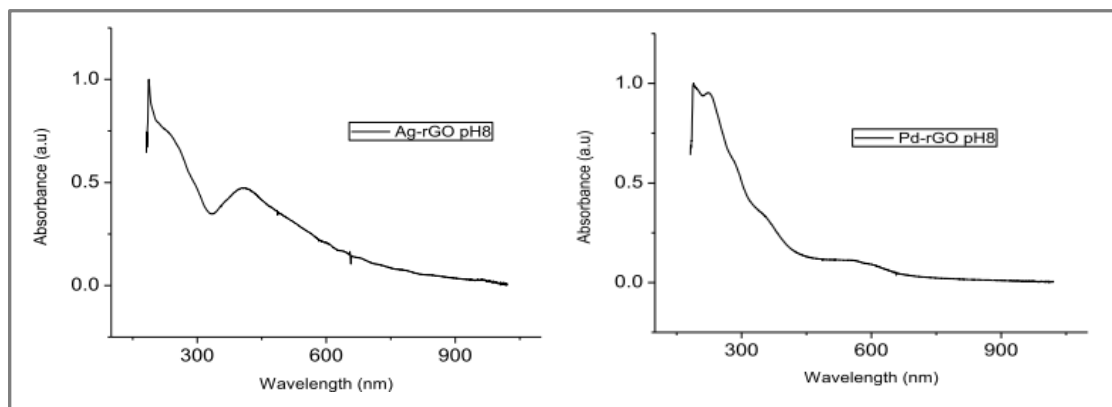
*Resultados de las condiciones de preparación de Pd-NCs a pH 8 y pH 12.*

pH	Conc. (mM)	Coloración	Precipitación	Sol.	Formación NC
12	10	Amarillo	Si	Nula	No
	5	Amarillo	Si	Nula	No
	1	Rojo trasparente	Si	Nula	No
8	10	Rojo trasparente	Si	Media	Si
	5	Rojo trasparente	Si	Media	Si
	1	Morado	No	Si	Si

Los mejores resultados con Pd se dieron con 1mM de precursor y para el Ag-NCs con 10 mM. En la **Figura 37** se indica el espectro de absorción de: Ag y Pd.

**Figura 37**

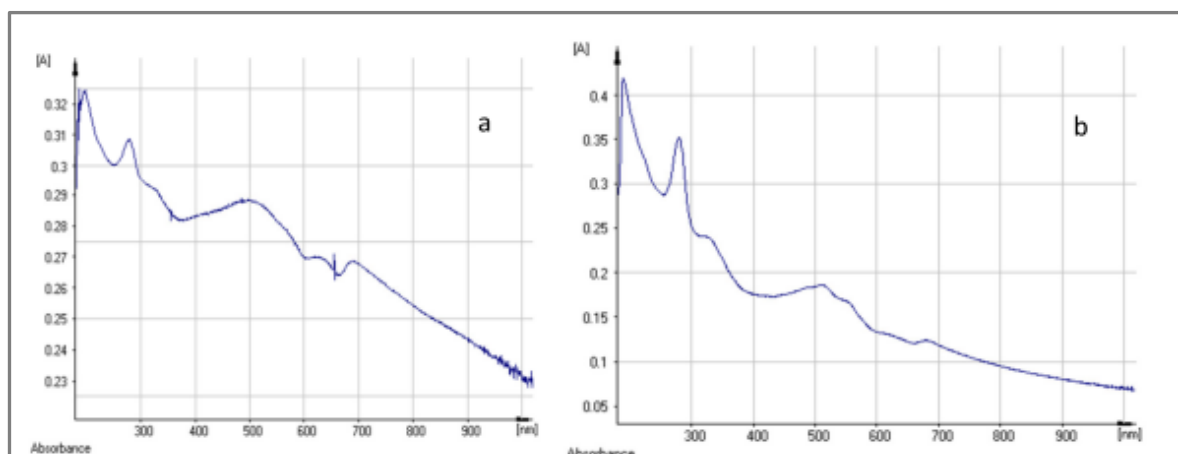
*Espectro UV-VIS de Ag-NCs ( $\text{AgNO}_3$  de 10 mM) (izquierda). Espectro UV-VIS de Pd-NCs ( $\text{K}_2\text{PdCl}_6$  1 mM) (derecha).*



**Síntesis de nanocompuestos de  $\text{MoS}_2/\text{rGO}$ .** Se sintetizaron nanocompuestos de  $\text{MoS}_2/\text{rGO}$  a pH de 5 y 11 a temperatura ambiente **Figura 38**.

**Figura 38**

*Espectro UV-VIS de  $\text{MoS}_2/\text{rGO}$  sintetizado a: pH 5 (izquierda) y pH 11 (derecha).*



Nota: Tomado de *Síntesis de nanocompuestos de  $\text{MoS}_2/\text{rGO}$  y determinación de su actividad fotocatalítica en la remoción de CBZ y DIC*, por Noboa, 2019, Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE.

La síntesis obtenida a pH 5 es incompleta ya que no existe una formación clara del nanocompósito, el extracto de cochinilla al estar en un pH ácido no posee los suficientes grupos funcionales disponibles para adherir MoS en la superficie (Resultados no favorables) (Avilés, 2017). A pH 11 se da una buena reducción del GO y mayor adherencia de nanohojuelas. El MoS<sub>2</sub>/rGO sintetizado posee la capacidad de emitir menos radiación que el óxido de molibdeno puro (reacciones fotocatalíticas).

### Degradación de contaminantes emergentes

#### *Ensayos de degradación de fármacos mediante el uso de luz natural o un simulador artificial*

Para los ensayos de degradación de fármacos se trabajó con una concentración promedio de 3,00 mg/mL para el DCF **Tabla 22**.

**Tabla 22**

*Resultados de degradación de DCF con luz artificial y natural mediante el uso de nanocompósitos de Ag, Pd y Mo respectivamente.*

LUZ ARTIFICIAL			
Nanocompuesto	Área	Conc. Final	% Remoción
Ag-NC	6329214	0,034	8,19
	5183534	0,015	59,85
	4725412	0,015	60,14
Pd-NC	6313851	0,034	8,32
	6060668	0,034	10,57
	3435084	0,025	33,91
Mo-NC	6585950	0,098	32,64
	3685494	0,123	41,13
	4757949	0,086	28,76



LUZ NATURAL			
Nanocompuesto	Área	Conc. Final	% Remoción
Ag-NC	71668	0,014	63,81
	58355	0,015	59,26
	80480	0,014	63,73
Pd-NC	141284	0,014	63,19
	128056	0,014	63,31
	113497	0,014	63,44
Mo-NC	436485	0,299	86,53
	6341932	0,012	99,94
	1637483	0,015	99,86

*Nota: Tomado de Síntesis de nanocompuestos de MoS<sub>2</sub>/rGO y determinación de su actividad fotocatalítica en la remoción de CBZ y DIC, por Noboa, 2019; y de Degradación de CBZ y DIC bajo la luz solar y artificial utilizando nanocompuestos de Pd y Ag sintetizados con extracto de cochinilla, por Oñate, 2018. Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE.*

El tratamiento con radiación mediante un simulador no demuestra un efecto considerable en la remoción de DCF; así se varíe el volumen de los NCs. Con el uso de luz solar natural se observan mejores resultados de remoción alcanzando un promedio del 63 % tanto con Ag-NC y Pd-NC; del 99 % con Mo-NC siendo este el mejor nanocompuesto demostrado en el ensayo. Se debe tomar en cuenta que el aumento de volumen de NCs no determina una variación significativa en la remoción del fármaco. Para los ensayos de degradación de CBZ se trabajó con una concentración promedio de 0,06 mg/L. Los resultados correspondientes a los ensayos de degradación de CBZ con luz artificial y natural se muestran en la **Tabla 23**. La remoción de CBZ con Pd-NCs, Ag-NCs y Mo-NCs con el uso de un simulador de luz solar es de alrededor del 49 % en la mayor parte de los casos. La disminución de la concentración del fármaco es atribuida a la capacidad de adsorción del óxido de grafeno. En cuanto al uso de luz natural en la remoción de CBZ con Ag-NCs y

Pd-NCs no se observa una diferencia con el tratamiento con el simulador de luz ya que también se alcanzó una remoción del 49 %. Los ensayos realizados con Mo-NCs y luz solar natural alcanzaron una remoción del 73,37 %; atribuyéndolo como el mejor NC para la remoción de CBZ de los ensayos expuestos en la **Tabla 23**.

**Tabla 23**

*Resultados de degradación de CBZ con luz artificial y natural mediante el uso de nanocompuestos de Ag, Pd y Mo respectivamente.*

<b>LUZ ARTIFICIAL</b>			
<b>Nanocompuesto</b>	<b>Área</b>	<b>Conc. Final</b>	<b>% Remoción</b>
Ag-NC	6449024	0,033	49,00
	6476101	0,033	49,00
	6467074	0,033	49,00
Pd-NC	6432398	0,033	49,00
	6493474	0,033	48,00
	6339107	0,033	50,00
Mo-NC	903750	0,025	49,79
	907840	0,026	47,54
	100356	0,028	44,40
<b>LUZ NATURAL</b>			
<b>Nanocompuesto</b>	<b>Área</b>	<b>Conc. Final</b>	<b>% Remoción</b>
Ag-NC	6400713	0,033	49,00
	6422639	0,033	49,00
	6401402	0,033	49,00
Pd-NC	6379432	0,033	49,00
	6519974	0,034	48,00
	6682656	0,034	47,00
Mo-NC	904356	0,025	49,46
	702001	0,019	61,73
	500825	0,013	73,37

Nota: Tomado de *Síntesis de nanocompuestos de MoS<sub>2</sub>/rGO y determinación de su actividad fotocatalítica en la remoción de CBZ y DIC*, por Noboa, 2019; y de

*Degradación de CBZ y DIC bajo la luz solar y artificial utilizando nanocompuestos de Pd y Ag sintetizados con extracto de cochinilla, por Oñate, 2018. Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE.*

### **Análisis de la degradación de fármacos mediante el uso de nanocompuestos.**

**Tabla 24**

*Resultados del análisis de cinética de degradación de CBZ y DFC*

	<b>DCF</b>	<b>CBZ</b>
<b>Tiempo (min)</b>	<b>Concentración (mg/L)</b>	<b>Concentración (mg/L)</b>
0	0,08446	0,05268
15	0,02109	0,04689
30	0,00526	0,03871
45	0,00131	0,01688
60	0,00033	0,00743
90	0,00002	0,00579
120	0,000001	0,00322
180	0,004 E-6	0,000932
240	0,001 E-8	0,000521

*Nota: Tomado de Síntesis de nanocompuestos de MoS<sub>2</sub>/rGO y determinación de su actividad fotocatalítica en la remoción de CBZ y DIC, por Noboa, 2019. Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE.*

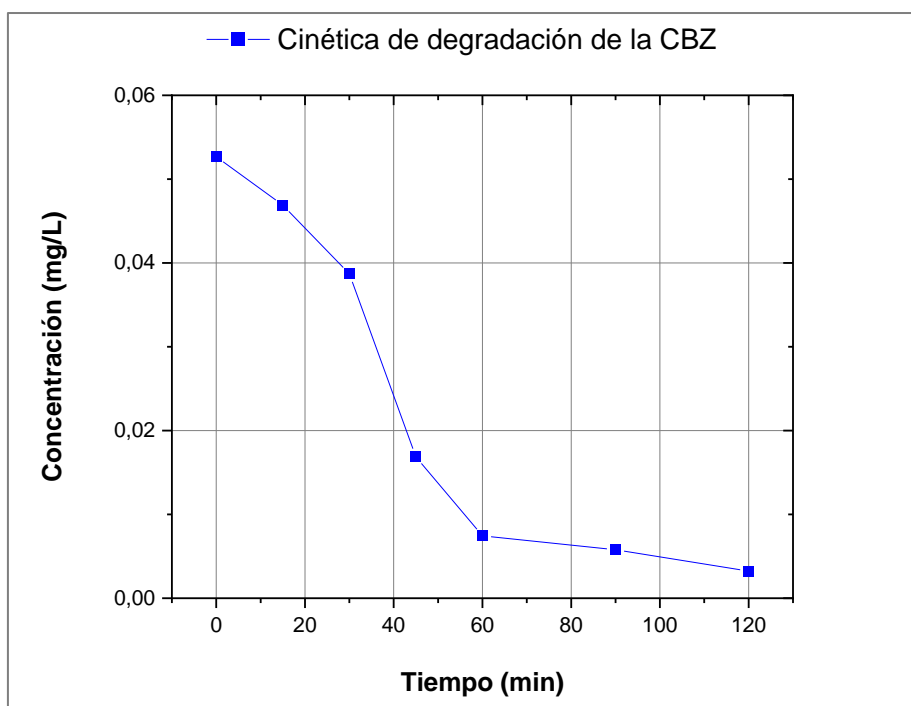
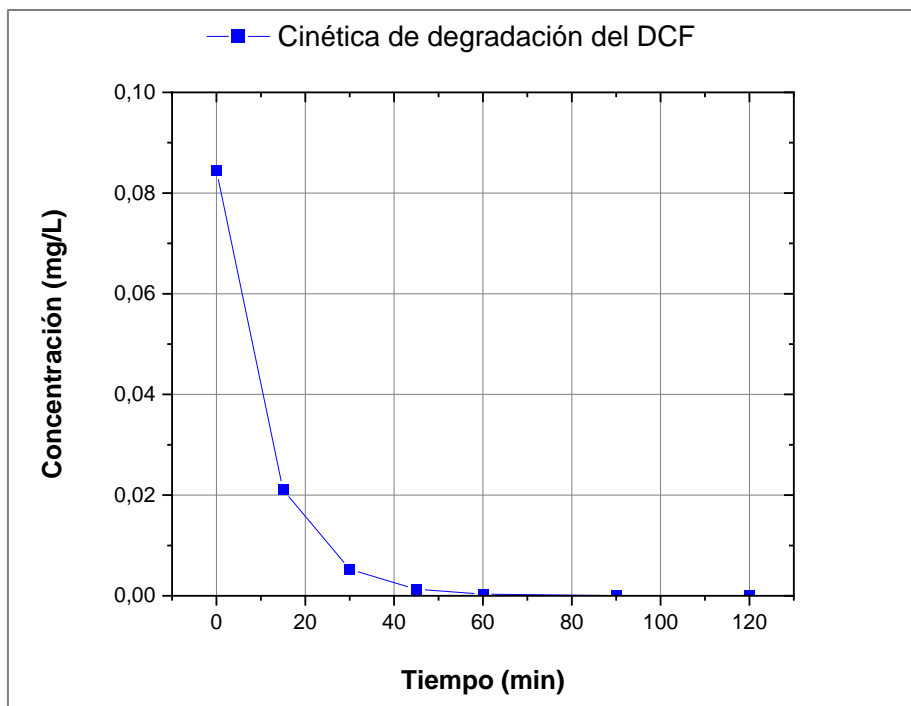
Para los análisis de degradación de CBZ y DCF en las muestras tomadas en el río Machángara se escogió como la mejor alternativa a los Mo-NCs. Se realizaron ensayos de remoción de CBZ y DCF en diferentes tiempos: 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180 y 240 min obteniendo como resultados los mostrados en la **Tabla 24**. Para el DCF y la CBZ se trabajó a un pH de 4, luz solar natural y una concentración del

nanocompósito de 3 mg/L según los resultados obtenidos en los ensayos anteriores.

Con estos parámetros ya evaluados se obtuvo una remoción del 99,94 % para el DCF y del 84,14 % para la CBZ (Noboa, 2019).

**Figura 39**

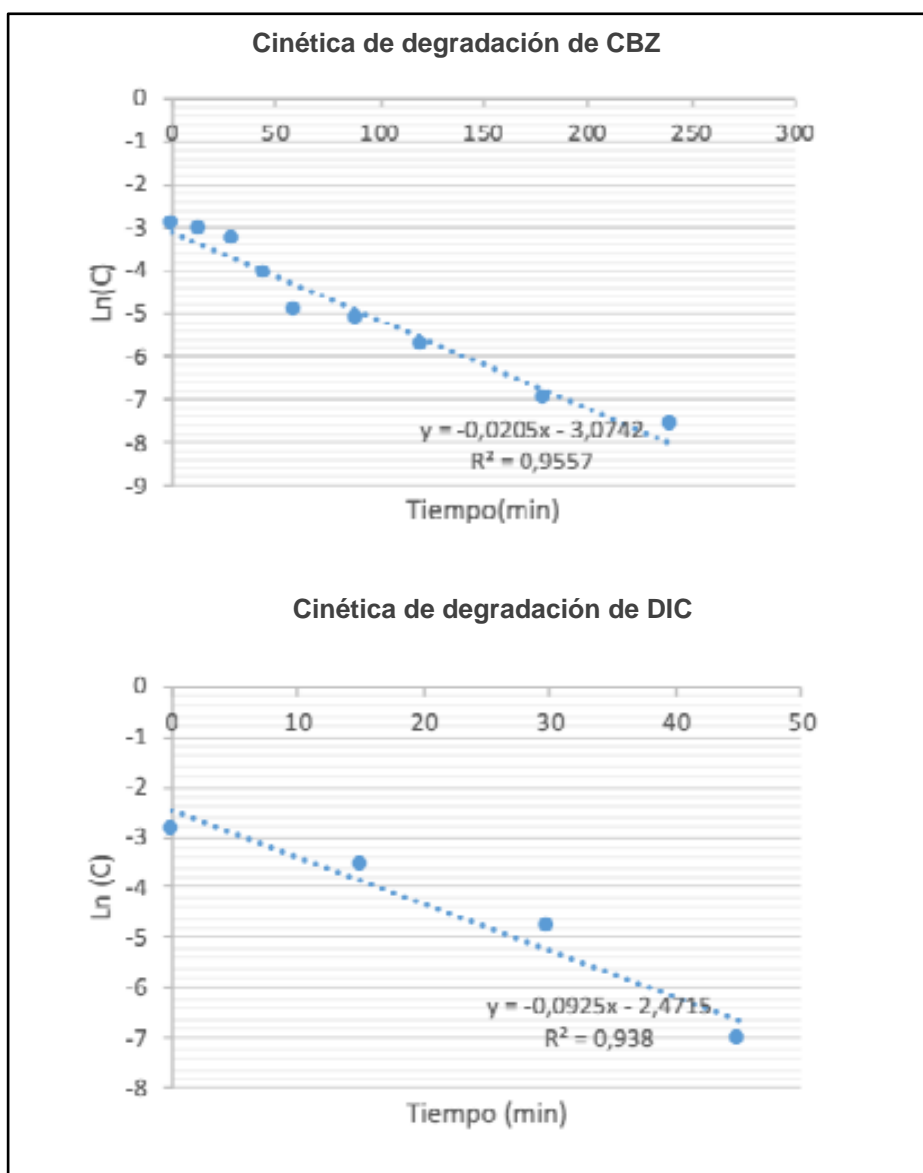
*Cinética de degradación de la CBZ (superior) y DCF (inferior).*



La cinética de degradación para el DFC y la CBZ corresponde al primer orden. Para el DFC el tiempo máximo de remoción es de 45 min, la velocidad de reacción es directamente proporcional a la concentración del fármaco con una constante  $k=0,0925 \text{ min}^{-1}$ . Para la CBZ se tiene un tiempo de remoción máximo de 240 min y la constante  $k=0,0205 \text{ min}^{-1}$ . Como se observa en la **Figura 40**.

**Figura 40**

*Linealización de la curva de la cinética de degradación de la CBZ (superior) y DCF (inferior).*



## Diseño teórico de la fase de retención para adaptarse a una PTAR

### *Definición del diagrama de flujo*

Se establecieron los parámetros con mejores resultados para el establecimiento del diagrama de flujo del proceso. Para lo cual se trabajó con los parámetros mostrados en la **Tabla 25**. El caudal contemplado es el caudal de trabajo de la PTAR de Quitumbe.

**Tabla 25**

*Parámetros considerados para el diseño teórico de la fase de retención de fármacos.*

<b>Parámetro</b>	<b>Magnitud</b>
Tiempo de contacto de los NCs	45 min
Cantidad de los NCs	3 mg/L
Caudal de PTAR a tratar	50 L/s

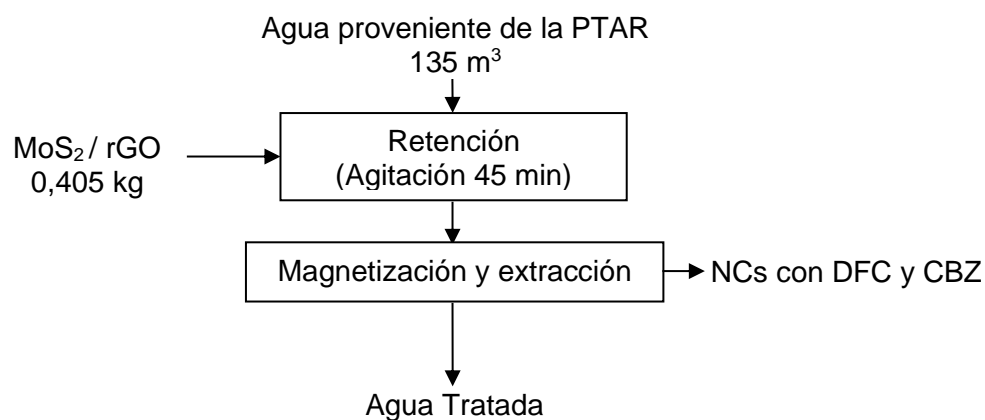
La fase de retención para adaptarse a una PTAR, puede ser implementado al final de la línea de tratamientos terciarios de la misma.

A continuación, se muestra el diagrama de bloques (BFD) considerando el balance de masa para el proceso (**Figura 41**).

$$kgMoS_2/rGO = 50 \frac{L}{s} \times \frac{60 s}{1 min} \times \frac{3 mg}{1 L} \times \frac{1 kg}{1 \times 10^6 mg} \times 45 min = 0,405 kg \quad \text{Ecuación 4}$$

**Figura 41**

*Diagrama de bloques de la fase de retención para adaptarse a una PTAR*



### ***Dimensionamiento de equipos***

En el dimensionamiento de los equipos necesarios en la fase de retención de DFC y CBZ se realizó al considerar el flujo másico proveniente de la PTAR de Quitumbe. En este apartado se exponen las características de los equipos y su dimensionamiento se detallan en el **Anexo II**.

**Características del tanque con agitación mecánica.** Para el proceso de retención de fármacos con NCs se diseñó un tanque con agitación mecánica; además de un tanque de almacenamiento para la recepción del agua tratada antes del tratamiento con NCs.

Los tanques fueron diseñados de acero AISI 304, presenta alta resistencia a la corrosión y a valores de pH con los que se va a trabajar.

En la **Tabla 26 y 27** se exponen las características de los tanques con sus respectivos sistemas de agitación y parámetros generales.

**Tabla 26**

*Características del tanque con agitación para la retención de fármacos con NCs.*

<b>Característica</b>	<b>Valor</b>	<b>Unidad</b>
Volumen de agua	135	m <sup>3</sup>
Tiempo de residencia en el tanque	45	min
Presión	6,41	psi
Material	304	Acero AISI
Eficiencia de la soldadura	0,85	
Resistencia de diseño	23 937,82	psi
Diámetro del tanque	6,76	m
Altura del tanque	4,51	m
Cantidad de deflectores	4	
Ancho del deflector	0,676	m
Volumen del tanque	162	m <sup>3</sup>
Sobredimensionamiento	20	
Tanques	2	

**Tabla 27**

*Características del impulsor del tanque*

<b>Característica</b>	<b>Valor</b>	<b>Unidad</b>
Tipo de impulsor	Hélice o pala	-
Diámetro del impulsor	2,7	m
Altura del impulsor	2,7	m
Potencia	114,79	kW

Como se puede observar en la **Tabla 26** el sobredimensionamiento del tanque con agitación mecánica es del 20 % esto se debe a que el proceso está en agitación constante por 45 min.

**Características de una fuente externa magnética.** Con la finalidad de remover las nanopartículas añadidas para tratar el agua residual, se diseñó un imán utilizando la Ecuación 5 (Lim, Yeap y Low; 2014).



$$B_x = \frac{B_r}{2} \left[ \frac{x + L}{\sqrt{(L + x)^2 + R^2}} - \frac{x}{\sqrt{x^2 + R^2}} \right]$$

**Ecuación 5**

Donde:

R= radio del imán

L= longitud del imán

Br= remanencia del imán

x= distancia de separación

Bx= campo magnético = 0,0028 Tesla (Lim, Yeap y Low; 2014)

Debido a que la fuente externa se colocará debajo del tanque con agitación mecánica se duplico el campo magnético 0,00567 Tesla. Además, las dimensiones del imán se obtuvieron iterando en la Ecuación antes mencionada.

$$B_x = \frac{0,8}{2} \left[ \frac{4 + L}{\sqrt{(L + 4)^2 + R^2}} - \frac{4}{\sqrt{x^2 + 4^2}} \right]$$

$$B_x = \frac{0,8}{2} \left[ \frac{4 + 1,41}{\sqrt{(1,41 + 1,04)^2 + R^2}} - \frac{4}{\sqrt{4^2 + 1,04^2}} \right]$$

$$B_x = 0,00567 \text{ Tesla}$$

$$\mathbf{R = 1,04 \text{ m} \quad L = 1,41 \text{ m}}$$

Debido a que las dimensiones de diseño, se recomienda adquirir un imán eléctrico.

## Conclusiones

- La cuenca del río Machángara presentó: temp 17,02 °C; pH 7,06; conductividad eléctrica 760,96  $\mu\text{S}/\text{cm}$  fuera del límite máximo admisible. En cuanto a SST: 72,88 mg/L; SDT: 495,47 mg/L; ST: 568,35 mg/L; y sólidos sedimentables 2,58 mL/L y turbidez 83,43 NTU. Presenta 56,98 mg/L de Cl<sup>-</sup>; 156,73 mg/L NO<sup>-3</sup>; 57,03 mg/L SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> y 11,24 mg/L PO<sub>4</sub><sup>-3</sup>. Se determinaron concentraciones de metales fuera del límite máx: 0,052 mg/L de Cu; 0,35 mg/L de Ni y dentro del límite permisible: 0,008 mg/L Zn y 0,134 mg/L Fe.
- Se determinaron concentraciones de CBZ en todos los puntos de muestreo a lo largo del río Machángara tales como: T1 0,05; T3 0,121; T4 0,1154; T5 0,1043; T8 0,1192; T9 0,1052 y T10 0,1171 mg/L. Los puntos T6 y T7 se encuentran fuera del rango de la curva de calibración.
- Se determinaron concentraciones de DCF en los puntos: T1 48,0525 mg/L; T2 14,0406 mg/L; T3 9,3184 mg/L; T4 10,4766 mg/L; T5 10,9610 mg/L; T6 11,6047 mg/L; T7 12,8973 mg/L, T8 11,6722 mg/L; T9 10,5852 y el punto T10 se encuentra sobre el límite de detección del equipo.
- La mejor alternativa de degradación de fármacos mediante el uso de nanocompuestos de Ag, Pd y MoS<sub>2</sub>, se presentó con MoS<sub>2</sub>/rGO obteniéndose una remoción del 99,94 % para el DCF y del 84,14 % para la CBZ a un pH de 4 con luz solar natural y una concentración de 3 mg/L.
- La cinética de degradación con MoS<sub>2</sub>/rGO tanto para la CBZ y el DCF se ajustan a modelos de primer orden con velocidades de reacción de 0,0205 min<sup>-1</sup> y 0,0925 min<sup>-1</sup> respectivamente.
- El diseño de la fase de retención se podrá implementar al final de la línea de tratamientos de una **PTAR**. La cual contaría con dos tanques con agitación de acero AISI 304 con un t de retención de 45 min y un imán eléctrico en el fondo para la posterior separación de los nanocompuestos del agua tratada.

### Referencias Bibliográficas

- Achig, B. (2019). *Síntesis de nanopartículas de quitosano a partir de quitina de exoesqueleto de camarón para encapsulamiento de colorantes naturales*. Trabajo de investigación presentado como requisito previo para la obtención del Título Profesional de Químico. Universidad Central del Ecuador. Quito-Ecuador. (Febrero, 2019).
- Acuerdo Ministerial 061 Reforma al Libro VI del Texto Unificado de Legislación Secundaria.
- Ademoyegun, O., Okoh, O. y Okoh, A. (2020). *Method Validation and Investigation of the Levels of Pharmaceuticals and Personal Care Products in Sludge of Wastewater Treatment Plants and Soils of Irrigated Golf Course*. *Molecules*. 25(14), p. 3114.
- Alamillo, V. y Morales, R. (2018). *Remoción de Colorantes Orgánicos azul índigo y Tartrazina, en Solución Acuosa, empleando Nanopartículas de Hierro aportadas en Piedra Volcánica de Óxido de Hierro (Tezontle)*. Universidad Autónoma del Estado de México UAEM. Obtenido de: <http://ri.uaemex.mx/handle/20.500.11799/14391>.
- Alarcón, I. (2019). *Aguas servidas, un riesgo para los ríos del país*. Diario EL COMERCIO. Obtenido de: <https://www.elcomercio.com/tendencias/aguas-servidas-riesgo-rios-ecuador.html>.
- Ali, I., Othman, Z. y Alwarthan, A. (2016). *Synthesis of composite iron nano adsorbent and removal of ibuprofen drug residue from water*. *Journal of Molecular Liquids*. 219 (2016), pp. 858–864
- Arbeláez, P. (2016). *Contaminantes Emergentes en Aguas Residuales y de Río y Fangos de Depuradora*. Tesis Doctoral. Departament de Química Analítica i

Química Orgánica. Universitat Rovira I Virgili. Obtenido de:

<https://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/334397/Tesi%20Paula.pdf?sequence=1>

ASTEC. (2020). *Río Machángara: Historia, nacimiento y todo lo que desconoce*.

Ríos del Planeta. Obtenido de: <https://riosdelplaneta.com/rio-machangara/>

Avilés, E. (2017). *Síntesis de nanopartículas de hierro cerovalente a partir de extractos frutales con propiedades reductoras "Prunusserotina subsp" Capulí y "Diospyrosdigyna" Zapote negro*. Universidad de Guayaquil. Guayaquil-Ecuador (Mayo, 2021).

Baird, R., Eaton, A. y Rice, E. (2017). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. American Public Health Association.

<https://doi.org/10.2105/SMWW.2882.216>

Barnes, K., Kimberlee; A. (2018). *A national reconnaissance of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States – I) Groundwater*.

En: *Sci Total Environ*. 402, pp. 194-201.

Barreto, R. (2017). *Contaminantes emergentes*. Tesis para obtener el título de Ingeniero Civil. Universidad Nacional Autónoma de México. (Agosto, 2020).

Batt, A., Kostich, M., y Lazorchak, J. (2008). *Analysis of ecologically relevant pharmaceuticals in wastewater and surface water using selective solid-phase extraction and UPLC-MS/MS*. *Analytical Chemistry*, 80(13), 5021–5030.

<https://doi.org/10.1021/ac800066n>

Baz, L. (2019). *Contaminantes Emergentes. Impacto sobre la salud y el medio ambiente*. Trabajo fin de grado. Facultad de Farmacia. Universidad

Complutense. Obtenido de:

<http://147.96.70.122/Web/TFG/TFG/Memoria/LAURA%20BAZ%20SANZ.pdf>.

(Agosto, 2020).

Benotti, M., Trenholm, R., Vanderford, B., Holady, J., Stanford, B. y Snyder, S.

(2019). *Pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds in U.S.*

*drinking water*. Environmental Science and Technology, 43(3), 597–603.

<https://doi.org/10.1021/es801845a>

Boluda, N. y Egea, E. (2017). *Adsorción de metales y tensioactivos aniónicos en*

*sedimentos de la Costa Alicantina. Holothuria Tubulosa como bioindicador de*

*contaminación. Evaluación del Impacto medioambiental de los vertidos al mar*

*de aguas depuradas*. Obtenido de:

<http://www.agroambient.gva.es/documents/163005665/163975683/UA->

[Estudio+impacto+ambiental+medioambiental+vertidos+al+mar+2017.pdf/5f50](http://www.agroambient.gva.es/documents/163005665/163975683/UA-)

[6304-14fc-4b77-a57d-77321714d25f](http://www.agroambient.gva.es/documents/163005665/163975683/UA-). (Agosto, 2020).

Bonifaz, E. (2018). *Evaluación de la contaminación fecal de origen humano y animal*

*en la cuenca alta del río Guayllabamba mediante indicadores virales.*

Bachelor's 101rtic. Obtenido de:

<http://dspace.udla.edu.ec/jspui/bitstream/33000/9234/1/UDLA-EC-TIB-2018->

[16.pdf](http://dspace.udla.edu.ec/jspui/bitstream/33000/9234/1/UDLA-EC-TIB-2018-)

Brito, C. y Suárez, M. (2017). *Síntesis y caracterización de nanopartículas de zeína*

*como potencial encapsulante de colorantes en para la industria alimenticia.*

Universidad Central del Ecuador.

Buenaño, E. y Cevallos, O. (2018). *Análisis de contaminantes emergentes en las*

*aguas residuales del Hospital Básico del Puyo, IESS*. Denominación del título

a obtener Ingeniero Ambiental. Universidad Estatal Amazónica.

Departamento de Ciencias de la Vida. Puyo-Ecuador. (Agosto, 2020).

- Cabrera, E., Hernández, L., Gómez, H. & Cañizares, M. (2018). *Determinación de nitratos y nitritos en agua: Comparación de costos entre un método de flujo continuo y un método estándar*. Revista de la Sociedad Química de México. 47(1), pp. 88-92.
- Camacho, V. (2017). *Cómo medir y reducir la presencia de metales pesados en el agua*. Faro de Vigo. Prensa Ibérica. Obtenido de:  
<https://www.farodevigo.es/dia-mundial-del-agua/2017/03/22/medir-reducir-presencia-metales-pesados-14806000.html>
- Carrion, D. (2016). *El tratamiento de aguas residuales y su influencia en el derecho a un ambiente sano de los ciudadanos que habitan en el entorno del río Machángara al sur del Distrito Metropolitano de Quito*. Proyecto de titulación.
- Castro, L., Baños, M., López, M. y Torres, B. (2015). *Ecofarmaco vigilancia en México: perspectivas para su implementación*. Revista Mexicana de Ciencias Farmacéuticas. Asociación Farmacéutica Mexicana, A.C. México. 46 (3), pp. 16-40.
- Cevallos, R. (2021). Impactos de la Turbidez. Lenntech B. V. Obtenido de:  
<https://www.lenntech.es/turbidez.htm#ixzz6xWh8vy6i>
- Chávez, G. (2018). *Nanotecnología una alternativa para el tratamiento de aguas residuales: Avances, Ventajas y Desventajas*. Journal of the Selva Andina Research Society, 9(1), pp. 52-61.
- COBCM. (2015). *Descripción de indicadores del agua*. Obtenido de:  
<https://www.ucm.es/data/cont/docs/952-2015-02-14-Temperatura%20f26.pdf>
- Cóndor, V. (2019). *Evaluación de las propiedades fisicoquímicas de residuos oleaginosos y su comportamiento hidráulico como lecho filtrante para el*

*tratamiento de aguas residuales domésticas*. Proyecto previo a la Obtención del Título de Ingeniero Ambiental. Escuela Politécnica Nacional. Quito-Ecuador. (Agosto, 2020).

Constituyente, A. (2008). *Constitución de la República del Ecuador*. Ecuador. (Noviembre, 2020).

Correia, A. y Marcano, L. (2015). *Presencia y eliminación de compuestos farmacéuticos en plantas de tratamientos de aguas residuales: Revisión a nivel mundial y perspectiva nacional*. Bol Mal Salud Ambiental. (55)1, pp. 1-18.

Cunningham, V. (2018). *Special Characteristics of Pharmaceuticals Related to Environmental Fate*. Pharmaceuticals in the Environment. pp. 23-34.

De la Cruz, N. (2013). *Estudio de la eliminación de contaminantes emergentes en aguas mediante procesos de oxidación avanzados*. Universitat de Barcelona. Madrid-España. (Junio 2020).

Delgado, A. (2019). *Ríos del Planeta. Río Machángara*. Obtenido de: <https://riosdelplaneta.com/rio-machangara/> (Junio 2020).

Du, B., Haddad, S., Luek, A., Scott, W., Saari, G., y Kristofco, L. (2014). *Bioaccumulation and trophic dilution of human pharmaceuticals across trophic positions of an effluent-dependent wadeable stream*. Philos Trans Soc Biol Sci. 369(1656) p. 58.

Durán, X. (2017). *Los contaminantes emergentes*. IAgua Magazine 28. CETA2020 Obtenido de: <https://www.iagua.es/blogs/xavi-duran-ramirez/contaminantes-emergentes>

- Drugbank, A. (2019). *Diclofenac Sodium*. Obtenido de:  
<https://www.drugbank.ca/salts/DBSALT000466>
- EPA. (2017). Obtenido de: <https://www.epa.gov/fedfac/emerging-contaminants-and-federal-facility-contaminants-concern> (Junio 2020)
- EPMAPS. (2016). *Memoria de sostenibilidad 2016*. Alcaldía de Quito. Obtenido de:  
<https://www.aguaquito.gob.ec/wp-content/uploads/2017/06/MEMORIA-DE-SOSTENIBILIDAD-AGUA-DE-QUITO-2016.pdf>. (Agosto, 2020).
- Gelover, S. (2015). *Nanotecnología, una alternativa para mejorar la calidad del agua*. Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria En Nanociencias Y Nanotecnología, 8(14), pp. 40-52.
- Glassmeyer, S., Furlong, E., Kolpin, D., Batt, A., Benson, R., Boone, J. y Wilson, V. (2017). *Nationwide reconnaissance of contaminants of emerging concern in source and treated drinking waters of the United States*. Science of the Total Environment, 581–582, 909–922.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.12.004>
- Granda, A. (2014). *Residuos de fármacos se hallaron en tres caudales que cruzan Quito*. Diario El Comercio. Quito-Ecuador. Obtenido de:  
<https://www.elcomercio.com/tendencias/residuos-farmacos-rios-quito-contaminacion.html>.
- Guerrón, A. (2016). *Análisis de contaminantes emergentes orgánicos en agua residual*. Pontificia Universidad Católica del Ecuador. Monografía previa a la obtención del título de Licenciado en Ciencias Químicas con mención en Química Analítica. Obtenido de: <https://docplayer.es/44690170-Pontificia-universidad-catolica-del-ecuador-facultad-de-ciencias-exactas-y-naturales-escuela-de-ciencias-quimicas.html>



- Gupta, V., Eren, T., Atar, N., Yola, M., Parlak, C. y Karimi-Maleh, H. (2015). *CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> TiO<sub>2</sub> decorated reduced graphene oxide nanocomposite for photocatalytic degradation of chlorpyrifos*. Journal of Molecular Liquids. 208(1), pp. 122-129.
- Hardman, J., Limbird, L., Goodman, E. y Gilman, R. (2019). *Las bases farmacológicas de la terapéutica*. Décima tercera Edición, Mc Graw-Hill, México.
- Hernández, M., Ruiz, D., Rojo, F. y Ponce, C. (2018). *Determinación de la distribución de contaminantes emergentes en agua intersticial en sedimentos de humedal mediante la optimización y validación de un método analítico*. Rev. Int. Contaminación Ambiental. 35(2), pp. 407-419. DOI: 10.20937/RICA.2019.35.02.12
- Hillie, T., Munasinghe, M., Hlope, M. y Deraniyagala, Y. (2016). *Nanotechnology, water and development*. Meridian Institute, pp. 1-44.
- Khan, I., Saeed, K., y Khan, I. (2017). *Nanoparticles: Properties, applications and toxicities*. Arabian Journal of Chemistry, pp. 2–17.
- Kubitza, F. (2017). *El parámetro de calidad del agua a menudo ignorado: pH*. Global Aquaculture Alliance. Jundiai/SP-España. Obtenido de: <https://www.aquaculturealliance.org/advocate/el-parametro-de-calidad-del-agua-a-menudo-ignorado-ph/>
- Kumar, B. (2016). *Green synthesis of silver nanoparticles using natural dyes of cochineal*. Journal of Cluster Science. 27 (1), pp. 703-713.
- Leiva, D. (2019). *Evaluación del desempeño de un método analítico para la determinación de fármacos en agua de consumo por cromatografía de líquidos con detección ultravioleta (HPLC-UV)*. Disertación previa a la

obtención del título de Licenciado en Ciencias Químicas con mención en Química Analítica. Quito-Ecuador. (Junio 2020).

Ley Orgánica de la Salud. (2015). *Ley 67. Registro Oficial Suplemento 423*. 22 de diciembre del 2006. Estado: Reformado. Ecuador. (Noviembre 2020).

Lim, J., Yeap, S. y Low, S. (2014). Challenges associated to magnetic separation of nanomaterials at low field gradient. *Separation and Purification Technology*, 123 (1), pp. 171-174. ISSN 13835866. DOI: 10.1016/j.seppur.2013.12.038.

Lu, F. y Astruc, D. (2018). *Nanomaterials for removal of toxic elements from water*. *Coord Chem Rev.* 356(147), p. 64.

Lu, G. y Zhao, X. (2016). *Nanoporous Materials—An overview*. *Nanoporous Materials: Science and Engineering*, pp. 1-13.

Mayo, R. (2017). *Sólidos sedimentables. Todo para el Agua y más*. Aguamarket. Santiago de Chile-Chile. Obtenido de:  
<https://www.aguamarket.com/diccionario/terminos.asp?Id=1874%20&%20termino=S%F3lidos+sedimentables>

Mohammadzadeh, R., Hedayat, S. y Mohammadzadeh, K. (2019). *Novel, green and low cost synthesis of Ag nanoparticles with superior adsorption and solar based photocatalytic activity*. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 30, pp. 8788–8795.

Martínez, A. (2018). *Cuantificación de carbamazepina en efluentes hospitalarios por cromatografía de líquidos de alta resolución y determinación de la cinética de degradación*. Tesis de Maestría de la Universidad Autónoma de México.

Morales, L. (2020). *Río Machángara: Historia, nacimiento y todo lo que desconoce*. Quito-Ecuador. Obtenido de: <https://riosdelplaneta.com/rio-machangara/>

- Moscoso, A. (2019). *Nanopartículas metalo-orgánicas síntesis, caracterización y aplicación a la vehiculización de paclitaxel, 5-fluorouracilo y doxorrubicina*. Universidad de Málaga. España. Obtenido de:  
<https://dialnet.unirioja.es/servlet/dctes?codigo=256340>
- Murray, R. (2014). *Graphene 101 An Inventor's Guide to Making Graphene*. 1(1).
- Niemuth, N. y Klaper, R. (2015). *Emerging wastewater contaminant metformin causes intersex and reduced fecundity in fish*. *Chemosphere*. 135, pp. 38-45.
- Norma Técnica Ecuatoriana INEN 2169. *Calidad de agua. Muestreo, Manejo y Conservación de muestras*.
- Norma Técnica Ecuatoriana INEN 1108. *Parámetros de descarga y concentraciones máximas permisibles de contaminantes en fuentes de agua naturales*.
- Noboa, A. (2019). *Síntesis de nanocompuestos de MoS<sub>2</sub>/rGO y determinación de su actividad fotocatalítica en la remoción de carbamazepina y diclofenaco*. Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, Proyecto previo a la obtención del título de Ingeniero en Biotecnología (Mayo, 2021).
- Oñate, A. (2018). *Degradación de carbamazepina y diclofenaco bajo la luz solar y artificial utilizando nanocompuestos de paladio y plata sintetizados con extracto de cochinilla*. Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, Proyecto previo a la obtención del título de Ingeniero en Biotecnología (Mayo, 2021).
- Ordenanza Metropolitana N° 0199. (2006). *Reforma la Ordenanza Metropolitana N° 146, en lo relacionado a la gestión integrada de los recursos hídricos del Distrito Metropolitano de Quito*. (15 de noviembre del 2006). Ecuador.  
(Noviembre, 2020).
- Pérez, M. (2018). *Análisis de variables y optimización de parámetros operativos a escala piloto para el arranque y estabilización del biorreactor de la PTAR*

*sistema Lloa-San José*. Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, Proyecto previo a la obtención del título de Magister en Sistemas de Gestión Ambiental (Noviembre, 2020).

Pinos, V., Esquivel, G., Cipriani, I., Mora, E., Cisneros, J., Alvarado, A. y Abril, V. (2019). *Emerging Contaminants in Trans-American Waters*. Revista Ambiente & Agua, 14(6). Obtenido de: <https://dx.doi.org/10.4136/ambi-agua.2436>

Plan Metropolitano de Ordenamiento Territorial. (2012-2022). *Secretaría de territorio, hábitat y vivienda 2012-2022*. Distrito Metropolitano de Quito. Obtenido de: [https://www.quito.gob.ec/documents/108rticulac\\_cuentas/AZC/108rticulación\\_politicas\\_publicas/PLAN\\_ORDENAMIENTO\\_TERRITORIAL2012.pdf](https://www.quito.gob.ec/documents/108rticulac_cuentas/AZC/108rticulación_politicas_publicas/PLAN_ORDENAMIENTO_TERRITORIAL2012.pdf)

Quilumbaqui, C. (2017). *Determinación de la concentración de elementos mayores en dieciocho ríos de la provincia de Pichincha, Ecuador*. Trabajo de titulación presentado como requisito para la obtención del título: Ingeniero Ambiental. Universidad San Francisco de Quito. Obtenido de: <http://repositorio.usfq.edu.ec/bitstream/23000/7047/1/135154.pdf>. (Agosto, 2020)

Reinoso, I. (2015). *Evaluación ambiental del Río Machángara*. Proyecto previo a la obtención del título de Ingeniero Ambiental. Escuela Politécnica Nacional. Quito-Ecuador. (Agosto, 2020).

Reinoso, J., Serrano, C. y Orellana, D. (2017). *Contaminantes orgánicos emergentes en el ambiente: productos farmacéuticos*. Revista lasallista de investigación. 8(2), p.143.

Reinoso, C., Serrano, C. y Orellana, D. (2017). *Contaminantes emergentes y su impacto en la salud*. Universidad de Cuenca. 35(2), pp. 55-59. Obtenido de:

<https://publicaciones.ucuenca.edu.ec/ojs/index.php/medicina/article/view/1723/1325>

- Richardson, M. y Bowron, J. (2015). *The fate of pharmaceutical chemicals in the aquatic environment*. En: J Pharm Pharmacol. 37, pp. 1-12.
- Ríos, B. (2019). Aguas servidas, un riesgo para los ríos del país. Diario EL COMERCIO. Obtenido de: <https://www.elcomercio.com/tendencias/aguas-servidas-riesgo-rios-ecuador.html>.
- Rodríguez, P. (2016). *Retención de colorantes persistentes en aguas empleando nanopartículas de óxidos metálicos y su determinación por espectrometría UV-visible y de fluorescencia*. Master universitario en biotecnología alimentaria. Universidad de Oviedo. (Agosto, 2020)
- Rodríguez, R. (2016). *Influencia de los fármacos presentes en el agua residual sobre la resistencia de la bacteria Escherichia Coli y su eliminación por oxidación avanzada*. Departamento de Ingeniería Civil: Ordenación del Territorio, urbanismo y medio ambiente ETSI de caminos, canales y puertos. Conacyt. Obtenido de: [http://oa.upm.es/14416/1/Rita\\_Rodriguez\\_Perez.pdf](http://oa.upm.es/14416/1/Rita_Rodriguez_Perez.pdf)
- Rojas, D. (2015). *Estudio de la ozonificación continua de un efluente contaminado con productos farmacéuticos: ibuprofeno, diclofenaco y sulfametoxazol*. Proyecto previo a la obtención del título de Ingeniero Químico. Escuela Politécnica Nacional. Quito-Ecuador. (Agosto, 2020)
- Rojo, M., Alvarez, D., Dománico, A., Foti, R., Rodríguez, S., Barcelo, D. y Carriquiriborde, P. (2019). *Human pharmaceuticals in three major fish species from the Uruguay River (South America) with different feeding habits*. Environmental Pollution. 252.

- Ros, G. (2015). *La contaminación de aguas en Ecuador: una aproximación económica*. Quito, Ecuador. Editorial Abya Yala.
- Santos, L., Araújo, A., Fachini, A., Peña, A. y Montenegro, M. (2020). Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment. *Journal of Hazardous Materials*. 175, pp. 45-95.
- Secretaría del Agua, Agencia de Regulación y Control del Agua. Ministerio de Ambiente. (2016). *Estrategia Nacional de Calidad del Agua*. ENCA, 2016-2030; Quito- Ecuador.
- SGL. (2017). *Sistema de Gestión Integral. Consumos de medicamentos esenciales*. Subsecretaría de Gobernanza de la Salud Pública. Dirección Nacional de medicamentos y dispositivos médicos. Quito-Ecuador.
- Singh, S., Barick, K. y Bahadur, D. (2017). *Functional Oxide Nanomaterials and Nanocomposites for the Removal of Heavy Metals and Dyes*. INTECH. *Nanomaterials and Nanotechnology*. 3(20), pp. 1-19
- Simeonidis, K., Mourdikoudis, S., Kaprara, E., Mitrakas, M. y Polavarapu, L. (2016). *Inorganic engineered nanoparticles in drinking water treatment: A critical review*. *Environ Sci Water Res Technol*. 2, pp. 43-70.
- Sivaselvam, S., Premasudha, P., Viswanathan, C. y Ponpandian, N. (2020). *Enhanced removal of emerging pharmaceutical contaminant ciprofloxacin and pathogen inactivation using morphologically tuned MgO nanostructures*. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 8(5), pp. 1-13.
- Soto, J. (2015). *La dureza del agua como indicador básico de la presencia de incrustaciones en instalaciones domésticas sanitarias*. *Ingeniería, investigación y tecnología*, 11(2), pp. 167-177. Obtenido de:

[http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1405-77432010000200004&lng=es&tlng=es](http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1405-77432010000200004&lng=es&tlng=es)

Tejada, C., Quiñones, E. y Peña, M. (2015). *Contaminantes Emergentes en Aguas: Metabolitos de Fármacos*. Una Revisión. *Revista Facultad de Ciencias Básicas*. (10)1, pp. 80-101.

Tulsma. (2016). *Revisión del Anexo 1 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*. 1 Revisión y Actualización de la Norma De Calidad Ambiental y de descarga de Efluentes: Recurso Agua.

Obtenido de:

<http://www.cip.org.ec/attachments/article/1579/PROPUESTA%20ANEXO%201.pdf>

Tulsma. (2015). *Anexo 1 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*. *Norma de Calidad Ambiental y de Descarga de Efluentes: Recurso Agua*. Reforma Texto Unificado Legislación Secundaria, Medio Ambiente, Libro VI, Decreto Ejecutivo 3516, Registro Oficial

Suplemento 2. Acuerdo Ministerial 97. Obtenido de:

<https://www.ambiente.gob.ec/wp-content/uploads/downloads/2018/05/Acuerdo-097.pdf>

Tyagi, S., Rawatani, D., Kathri, N. y Tharmavaram, M. (2018). *Strategies for Nitrate removal from aqueous environment using Nanotechnology*. A review *J Wat Proc Eng*. 21, pp. 84-95.

Voloshenko-Rossin, A., Gasser, G., Cohen, K., Gun, J., Cumbal-Flores, L., Parra-Morales, W. y 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.

Yang, Z., Xu, X., Sun, L., Zhao, X., Wang, H., Fawcett, J., Yang, Y. y Gu, J. (2016).

*Development and validation of an enantioselective SFC-MS/MS method for simultaneous separation and quantification of oxcarbazepine and its chiral metabolites in beagle dog plasma.*

Journal of chromatography. B, Analytical technologies in the biomedical and life sciences. 1020, pp. 36–42.