UNIVERSIDAD ESTATAL AMAZÓNICA

FACULTAD CIENCIAS DE LA VIDA

CARRERA DE INGENIERIA AMBIENTAL

TRABAJO DE INTEGRACIÓN CURRICULAR

TEMA:

PROPUESTA METODOLÓGICA PARA EL ANÁLISIS DE CONTAMINANTES DE INTERÉS EMERGENTE EN LAS AGUAS RESIDUALES URBANAS DE LA CIUDAD DE PUYO

AUTOR(ES):

Quilligana Punina Danny Medardo

DOCENTE - TUTOR:

Bravo Sánchez Luis Ramón, PhD

Puyo - Pastaza - Ecuador

2023

FORMATO 4
APROBACIÓN DE LOS TRABAJOS DE INTEGRACIÓN CURRICULAR
(Uno por cada evaluador)

En el siguiente cuadro se detalla un conjunto de criterios a evaluar con un total de cien (100) puntos.		
Criterios	**Puntaje**	**Argumentos de la calificación**
1. TÍTULO		
El título es conciso e informativo de la idea principal del escrito. Genera expectativas de lectura que se cumplen.	5/5	Si cumple
2. RESUMEN		
Entrega información necesaria que oriente al lector a identificar de qué se trata la investigación y su relevancia. Incorpora los objetivos, metodología, principales hallazgos y conclusiones.	5/5	Si cumple
3. INTRODUCCION		
Entrega información sobre la temática a tratar. Describe la relevancia del tema dentro de las temáticas de investigación, vinculación y docencia. Presentación del problema y objetivos del problema del artículo de manera clara y concisa.	20/20	Si cumple
4. MARCO TEÓRICO		
Marco teórico coherente y articulado con los objetivos. Entrega conceptos de términos que son empleados en el estudio. Sustenta el referente conceptual con adecuadas fuentes de autoridad.	15/15	Si cumple
5. METODOLOGIA		
Describe el tipo de investigación a desarrollar. Expone con claridad el procesamiento de la información y obtención de los datos. Plantea los criterios de análisis con que se abordó la información.	15/15	Cumple con las observaciones

6. ANÁLISIS DE RESULTADOS		
Entrega los resultados de manera organizada a partir del problema planteado, objetivos específicos, etc. Los cuadros y figuras son pertinentes y están claramente representados. El texto no repite información entregada en los cuadros y figuras.	25/25	Cumple con las observaciones
7. CONCLUSIONES		
Las conclusiones deben ser claras y precisas, acorde a los objetivos trazados. Discute, reflexiona sobre los resultados obtenidos.	10/10	Si cumple
8. REFERENCIAS		
Atiende las normas APA en las citas, fuentes y referencias. Las referencias bibliográficas tienen la fuente en el texto y viceversa.	5/5	Si cumple
VALORACIÓN TOTAL	100/100	

DICTAMEN

Marque la casilla correspondiente a su criterio de evaluación respecto al documento revisado.

Recomendación	**Marque con X**
Aprobar	X
No Aprobar	
CALIFICACIÓN	100

Atentamente,

Firmado electrónicamente por:
ANDREA CAROLINA BELTRAN CONLAGO

Ing. Andrea Carolina Beltrán Conlago MSc.

PAR CIEGO

Dado en la ciudad de Puyo, a los 10 días del mes de marzo de 2023.

FORMATO 4
APROBACIÓN DE LOS TRABAJOS DE INTEGRACIÓN CURRICULAR
(Uno por cada evaluador)

En el siguiente cuadro se detalla un conjunto de criterios a evaluar con un total de cien (100) puntos.		
Criterios	**Puntaje**	**Argumentos de la calificación**
1. TÍTULO		
El título es conciso e informativo de la idea principal del escrito. Genera expectativas de lectura que se cumplen.	5/5	Sin comentarios
2. RESUMEN		
Entrega información necesaria que oriente al lector a identificar de qué se trata la investigación y su relevancia. Incorpora los objetivos, metodología, principales hallazgos y conclusiones.	5/5	Sin comentarios
3. INTRODUCCION		
Entrega información sobre la temática a tratar. Describe la relevancia del tema dentro de las temáticas de investigación, vinculación y docencia. Presentación del problema y objetivos del problema del artículo de manera clara y concisa.	20/20	Sin comentario
4. MARCO TEÓRICO		
Marco teórico coherente y articulado con los objetivos. Entrega conceptos de términos que son empleados en el estudio. Sustenta el referente conceptual con adecuadas fuentes de autoridad.	15/15	Sin comentario
5. METODOLOGIA		
Describe el tipo de investigación a desarrollar. Expone con claridad el procesamiento de la información y obtención de los datos. Plantea los criterios de análisis con que se abordó la información.	13/15	Faltan algunos detalles de la metodología revisión bibliográfica, está escrita de forma muy general.

6. ANÁLISIS DE RESULTADOS		
Entrega los resultados de manera organizada a partir del problema planteado, objetivos específicos, etc. Los cuadros y figuras son pertinentes y están claramente representados. El texto no repite información entregada en los cuadros y figuras.	23/25	Falto incluir en las discusión los resultado de los trabajos realizados por la UEA y comparar con los resultados de la literatura.
7. CONCLUSIONES		
Las conclusiones deben ser claras y precisas, acorde a los objetivos trazados. Discute, reflexiona sobre los resultados obtenidos.	10/10	Sin comentario
8. REFERENCIAS		
Atiende las normas APA en las citas, fuentes y referencias. Las referencias bibliográficas tienen la fuente en el texto y viceversa.	5/5	Sin comentario
VALORACIÓN TOTAL	96/100	

DICTAMEN

Marque la casilla correspondiente a su criterio de evaluación respecto al documento revisado.

Recomendación	**Marque con X**
Aprobar	X
No Aprobar	
CALIFICACIÓN	96

Atentamente,

Firmado electrónicamente por:
REINIER ABREU NARANJO

Reinier Abreu Naranjo

Dado en la ciudad de Puyo, a los 9 días del mes de marzo de 2023

UNIVERSIDAD ESTATAL AMAZÓNICA
FACULTAD DE CIENCIAS DE LA VIDA
CARRERA DE INGENIERÍA AMBIENTAL

Puyo, 2 de marzo de 2023

Por medio del presente CERTIFICO que:

El Trabajo de Integración Curricular correspondiente al estudiante: Quilligana Punina Danny Medardo, con C.I. 1600871873, con el Tema: "Propuesta metodológica para el análisis de contaminantes de interés emergente en las aguas residuales urbanas de la ciudad de Puyo", de la carrera de Ingeniería Ambiental. Docente-director del Trabajo de Integración Curricular: Luis Ramón Bravo Sánchez, ha sido revisado mediante el sistema antiplagio URKUND, reportando una similitud del 4%, Informe generado con fecha 2 de marzo de 2023 por parte del director conforme archivo adjunto.

Particular que comunico a usted para los fines pertinentes

Atentamente,

Firmado electrónicamente por:
LUIS RAMON BRAVO SANCHEZ

Dr. Luis Ramón Bravo Sánchez

C.I. 1757041452

Docente-director del Trabajo de Integración Curricular

Ouriginal

Document Information

Analyzed document	Propuesta metodológica para el análisis de contaminantes de interés emergente en las aguas residuales urbanas de la ciudad de Puyo.docx (D159895758)
Submitted	3/2/2023 3:23:00 PM
Submitted by	
Submitter email	lbravo@uea.edu.ec
Similarity	4%
Analysis address	lbravo.uea@analysis.urkund.com

Sources included in the report

W

URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0043135408005010
Fetched: 2/19/2023 11:26:46 AM
2

Entire Document

Propuesta metodológica para el análisis de contaminantes de interés emergente en las aguas residuales urbanas de la ciudad de Puyo

Resumen Los contaminantes de interés emergente son compuestos químicos esencialmente orgánicos que se encuentran presentes en las aguas residuales urbanas y que impactan negativamente los ecosistemas y la salud humana. El objetivo de la presente investigación bibliográfica fue proponer una metodología para el análisis de contaminantes de interés emergente en las aguas residuales urbanas de la ciudad de Puyo, a la luz de la información más reciente publicada en el mundo y la tecnología adquirida y por adquirir a corto plazo en la Universidad Estatal Amazónica. Como resultado se obtuvo que los contaminantes más frecuentes y con mayor impacto detectados en aguas servidas fueron: analgésicos y antiinflamatorios no esteroideos, antibióticos y disruptores endocrinos. Los métodos acoplados de análisis químico que emplean preconcentración conjuntamente con cromatografía de gases o de líquidos de alta eficacia y la espectrometría de masas como método de detección son los recomendados para la cuantificación de contaminantes emergentes de naturaleza orgánica aguas servidas pues han permitido lograr excelentes parámetros de desempeño analítico. Se realizó una propuesta metodológica para el análisis en la Universidad Estatal Amazónica de contaminantes de interés emergente volátiles en las aguas servidas de la ciudad de Puyo, que incluyó un sistema de preconcentración mediante microextracción en fase sólida en el espacio de cabeza, separación por cromatografía de gases capilar y detección por espectrometría de masas; para los contaminantes no volátiles se propuso la preconcentración por extracción en fase sólida en fase inversa, separación por cromatografía de líquidos de alta eficacia y la detección a través de un detector espectrofotométrico en el intervalo ultravioleta.
Palabras Clave: contaminantes emergentes, aguas residuales, cromatografía.
Abstract Emerging pollutants are essentially organic chemical compounds occurring in urban wastewater which impact negatively on ecosystems and human health. The objective of this bibliographical research was to propose a methodology for emerging pollutants analysis in Puyo city urban wastewater, in light of the most recent information published and the technology acquired and to be acquired at short term at the

Propuesta metodológica para el análisis de contaminantes de interés emergente en las aguas residuales urbanas de la ciudad de Puyo

Quilligana Punina Danny Medardo [1]
amb2015599@uea.edu.ec

Bravo Sánchez Luis Ramón, PhD[2]
lbravo@uea.edu.ec

Universidad Estatal Amazónica, Facultad de Ciencias de la Vida, Carrera de Ingeniería Ambiental

Resumen

Los contaminantes de interés emergente son compuestos químicos esencialmente orgánicos que se encuentran presentes en las aguas residuales urbanas y que impactan negativamente los ecosistemas y la salud humana. El objetivo de la presente investigación bibliográfica fue proponer una metodología para el análisis de contaminantes de interés emergente en las aguas residuales urbanas de la ciudad de Puyo, a la luz de la información más reciente publicada en el mundo y la tecnología adquirida y por adquirir a corto plazo en la Universidad Estatal Amazónica. Como resultado se obtuvo que los contaminantes más frecuentes y con mayor impacto detectados en aguas servidas fueron: analgésicos y antiinflamatorios no esteroideos, antibióticos y disruptores endocrinos. Los métodos acoplados de análisis químico que emplean preconcentración conjuntamente con cromatografía de gases o de líquidos de alta eficacia y la espectrometría de masas como método de detección son los recomendados para la cuantificación de contaminantes emergentes de naturaleza orgánica aguas servidas pues han permitido lograr excelentes parámetros de desempeño analítico. Se realizó una propuesta metodológica para el análisis en la Universidad Estatal Amazónica de contaminantes de interés emergente volátiles en las aguas servidas de la ciudad de Puyo, que incluyó un sistema de preconcentración mediante microextracción en fase sólida en el espacio de cabeza, separación por cromatografía de gases capilar y detección por espectrometría de masas; para los contaminantes no volátiles se propuso la preconcentración por extracción en fase sólida en fase inversa, separación por cromatografía de líquidos de alta eficacia y la detección a través de un detector espectrofotométrico en el intervalo ultravioleta.

Palabras Clave: contaminantes emergentes, aguas residuales, cromatografía.

Abstract

Emerging pollutants are essentially organic chemical compounds occurring in urban wastewater which impact negatively on ecosystems and human health. The objective of this bibliographical research was to propose a methodology for emerging pollutants analysis in Puyo city urban wastewater, in light of the most recent information published and the technology acquired and to be acquired at short term at the Amazon State University. As a result, it was obtained that the most frequent contaminants and with the greatest impact

detected in wastewater were: analgesics and non-steroidal anti-inflammatory drugs, antibiotics and endocrine disruptors. The coupled methods of chemical analysis that use pre-concentration together with high performance liquid chromatography or gas chromatography with mass spectrometry as a detection method were recommended for the quantification of emerging organic pollutants in wastewater, since they have allowed to achieve excellent analytical performance characteristics. A methodological proposal was made for the analysis at the Amazon State University of volatile emerging pollutants in Puyo city wastewater, which included a preconcentration system using headspace solid phase microextraction, separation by capillary gas chromatography and detection by mass spectrometry. For non-volatile contaminants, preconcentration by RP-SPE, separation by high-performance liquid chromatography and detection through a spectrophotometric detector in the ultraviolet range was proposed.

***Keywords**:* emerging contaminants, wastewater, chromatography.

1. INTRODUCCIÓN

Cuando se habla de "contaminantes de interés emergente" se refiere principalmente a aquellos contaminantes, generalmente de naturaleza orgánica, para los cuales actualmente no existen regulaciones a nivel nacional o internacional (Chaturvedi et al., 2021) y que requieren de un monitoreo constante para poder evaluar el impacto de su presencia en las descargas de aguas residuales, fundamentalmente en las de origen urbano, llamadas también aguas servidas (Peña-Guzmán et al., 2019).

La mayoría de los compuestos químicos descritos como contaminantes de interés emergente se generan a partir de productos farmacéuticos, ya sea fármacos inalterados o metabolizados, que pueden ingresar al medio acuático a través de la excreción en la orina y las heces humanas y animales, o a través de la disposición inadecuada de medicamentos no utilizados o caducados (Rodríguez & Román, 2016), (Politakis et al., 2018); o como productos antibacterianos incluidos en detergentes, desinfectantes o desincrustantes, por solo mencionar algunos, mediante el uso doméstico de productos de higienización o en baños, y dan como resultado la existencia de concentraciones en las aguas superficiales, que pueden llegar a ser del orden de los microgramos por litro (μg/L), y que representan un peligro para la flora y la fauna acuática y también para el ser humano que utiliza dichas aguas (Gil et al., 2012).

La presencia cada vez más creciente de este tipo de contaminantes en el agua para uso humano (Gogoi et al., 2018), incluso en el agua potable, se debe esencialmente a que las plantas de tratamiento de aguas residuales urbanas o las potabilizadoras no están diseñadas para destruir contaminantes específicos, y como no existen regulaciones, tampoco se realizan esfuerzos coordinados para su implementación (Geissen et al., 2015).

Muchos contaminantes orgánicos de interés emergente se detectan y se informan cada vez más en la literatura científica, debido a las mejoras constantes en los métodos de análisis químico, lo que posibilita su detección o identificación, su cuantificación y su posterior eliminación (Khan et al., 2020), sin embargo, el desarrollo de la tecnología no avanza de igual manera en países desarrollados y en países en vías de desarrollo, por lo que resulta

retador, en el caso de un país como Ecuador y en regiones menos favorecidas del país como la Amazonía ecuatoriana, trabajar en función de la detección y eliminación de estos contaminantes.

En la Universidad Estatal Amazónica (UEA) se han venido realizando investigaciones en los últimos cinco años con vistas a diagnosticar la presencia de contaminantes de interés emergente, y se ha trabajado en la detección de fármacos antiinflamatorios no esteroideos en aguas residuales hospitalarias y urbanas (Buenaño & Cevallos O. A., 2018), así como en propuestas de tratamientos no convencionales como la biosorción sobre biomasa muerta y la oxidación avanzada (Andi, 2018). Para el desarrollo y puesta a punto de las metodologías analíticas se ha utilizado el equipamiento propio de la UEA y se ha necesitado la colaboración de otras universidades ecuatorianas como la Universidad Técnica de Manabí y el Centro de Estudios Ambientales de la Universidad Estatal de Cuenca, con las cuales se mantienen lazos históricos y se renuevan constantemente convenios y se desarrollan proyectos colaborativos.

En la actualidad, en la UEA se ha incrementado y modernizado sustancialmente su instrumentación analítica y, por consiguiente, su capacidad de desarrollo de nuevas metodologías para el análisis de este tipo de contaminante en las aguas servidas de la ciudad de Puyo, es por eso que se puede plantear la siguiente pregunta científica: ¿Qué métodos analíticos para la detección y cuantificación de contaminantes de interés emergente en las aguas residuales urbanas de la ciudad de Puyo se pueden desarrollar a partir de la instrumentación existente en los laboratorios de la UEA? A partir de dicha pregunta se deriva el objetivo del presente trabajo de investigación bibliográfica: Proponer una metodología para el análisis de contaminantes de interés emergente en las aguas residuales urbanas de la ciudad de Puyo, a la luz de la información más reciente publicada en el mundo y la tecnología adquirida y por adquirir a corto plazo en la Universidad Estatal Amazónica.

2. MATERIALES Y MÉTODOS/METODOLOGÍA

2.1 Tipo de Investigación

Constituye una investigación de carácter teórico con un enfoque documental encaminada a la selección, recopilación y análisis de información a partir de documentos y materiales bibliográficos disponibles acerca de los contaminantes emergentes y el desarrollo de nuevas metodologías analíticas para su determinación.

2.2 Métodos de investigación

Se empleó el método deductivo, de lo general a lo particular, comenzando por los tipos de contaminantes emergentes orgánicos y particularizando en aquellos más frecuentes en el ámbito local, así como los métodos analíticos desarrollados internacionalmente y las potencialidades particulares de la UEA. Se utilizó, además, el método descriptivo para analizar la información recabada de diferentes fuentes y proponer la metodología a seguir.

2.3 Procedimiento para la obtención de información

La revisión bibliográfica incluyó la búsqueda, descarga y análisis de artículos científicos publicados en la última década, y recogidos en bases de datos de prestigio internacional como: Science Direct, Scopus, Springer Link, Dialnet, Scielo y Pubmed, sobre contaminantes de interés emergente y desarrollo de métodos de análisis químico para su detección y cuantificación. Se utilizó como motor de búsqueda bibliográfica el Google

académico a través de palabras claves. Las citaciones se utilizaron mediante el gestor Mendeley.

2.4 Contaminantes emergentes y métodos más utilizados internacionalmente

Se organizaron primeramente los artículos por tipo de contaminante y se analizaron sus características, su posible impacto ambiental y las posibilidades de análisis. Se seleccionaron los métodos de análisis más factibles de aplicar bajo las condiciones tecnológicas de la UEA.

2.5 Propuesta metodológica de análisis de contaminantes emergentes en aguas servidas

Para valorar las propuestas concretas de análisis de contaminantes emergentes en la UEA, basadas en la información bibliográfica, se tuvo en cuenta que fueran procedimientos sencillos y factibles de llevar a la práctica, y que reunieran los requisitos o parámetros de desempeño más importantes en cuanto a practicabilidad, idoneidad y fiabilidad.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Contaminantes de interés emergente más frecuentes en aguas servidas

Los tipos de contaminantes orgánicos de interés emergente más frecuentes que se han encontrado en aguas servidas son: analgésicos y antiinflamatorios no esteroideos como paracetamol, diclofenaco, ibuprofeno, ácido acetil salicílico y su producto de hidrólisis, el ácido salicílico (Tyumina et al., 2020); antihistamínicos como loratadina (Quintelas et al., 2020); antibióticos como ciprofloxacina, sulfametoxazol y oxitetraciclina (Tran et al., 2018), y disruptores hormonales o endocrinos como algunos plaguicidas, compuestos plastificantes y fármacos como dietilestilbestrol, bisfenol A y progesterona (Deblonde et al., 2011), (Furst et al., 2017). En la tabla 1 se ofrece información sobre diferentes tipos de contaminantes de interés emergente y su intervalo de concentración en afluentes seleccionados de los Estados Unidos.

Tabla 1. Intervalos de concentración (µg/L) de contaminantes de interés emergente seleccionados en afluentes de E.E.U.U.

Contaminantes emergentes		**Intervalo de concentración (µg/L)**	**Referencias**
Tipo	**Ejemplos**		
Analgésicos y antiinflamatorios no esteroidales	paracetamol	21-500	(Mohapatra et al., 2016), (Guerra et al., 2014), (Hedgespeth et al., 2012).
	diclofenaco	0,14-2,45	(Yang et al., 2011), (Lee et al., 2005), (Metcalfe et al., 2003).
	ibuprofeno	2,5-45	(Guerra et al., 2014), (Yang et al., 2011), (Lee et al., 2005), (Palmer et al., 2008).
	ácido salicílico	2,82-27,8	(Lee et al., 2005), (Lishman et al., 2006).
Antibióticos	ciprofloxacina	<LC-246,1	(Guerra et al., 2014), (Karthikeyan & Meyer, 2006), (Brown et al.,

			2006), (Miao et al., 2004).
	sulfametoxazol	<LC-4,2	(Guerra et al., 2014), (Palmer et al., 2008), (Karthikeyan & Meyer, 2006), (Miao et al., 2004).
	oxitetraciclina	<LC-47	(Guerra et al., 2014), (Karthikeyan & Meyer, 2006), (Brown et al., 2006).
Disruptores endócrinos	bisfenol A	0,59-2,47	(Mohapatra et al., 2016), (Lee et al., 2005),
	estrona	0,008-0,052	(Hedgespeth et al., 2012), (Lee et al., 2005), (Palmer et al., 2008), (Lishman et al., 2006).

A pesar de que a los niveles de concentración recogidos en la tabla 1 se ha planteado que pueden ocurrir impactos ambientales negativos y, aunque se han realizado estudios y revisiones en la literatura sobre fuentes, presencia, comportamiento ambiental y destino de las especies químicas originarias o derivadas de contaminantes de interés emergentes, la ruta de estos contaminantes desde las fuentes: descargas de aguas residuales urbanas, hasta los receptores: flora, fauna y población humana, sigue siendo un tema esencial para una investigación más avanzada. Esto se debe a que la información aún es deficiente, principalmente debido a los problemas generados por las propiedades físico-químicas de los compuestos objeto de estudio, y la complejidad de las matrices ambientales, entre otros, lo que puede determinar un inesperado comportamiento de los contaminantes emergentes en el aire, el agua o el suelo (Stuart et al., 2012).

En años recientes en aras de describir las posibles rutas por las que algunos contaminantes emergentes entran en varios receptores, se han realizado estudios, en particular sobre humanos y animales expuestos a estos niveles de concentración de los mencionados xenobióticos (Gavrilescu et al., 2015). Como se puede observar en la tabla 1, las concentraciones oscilan en intervalos entre los nanogramos por litro (partes por trillón) y los microgramos por litro (partes por billón), de ahí la necesidad de utilizar métodos de análisis instrumental suficientemente sensibles para lograr límites de cuantificación por debajo de esos niveles de concentración.

3.2 Métodos más utilizados internacionalmente para el análisis de contaminantes emergentes.

Dentro de los métodos más frecuentemente utilizados para el análisis de contaminantes orgánicos de interés emergente están los que involucran el uso combinado de la cromatografía de gases o de líquidos de alta eficacia con detectores altamente sensibles como los del espectrometría de masas (Gorga et al., 2013), (Antunes Martins et al., 2017) y métodos de separación y concentración como la extracción y la micro-extracción en fase sólida (Danaceau et al., 2017).En la tabla 2 se describen los métodos más avanzados reportados en la literatura científica, utilizados con estos fines.

La gama de métodos acoplados que se han utilizado tienen como denominador común el uso de la cromatografía en alguna de sus variantes, de líquidos, de gases o de fluidos

supercríticos y la espectrometría de masas como método de detección para la cuantificación y el uso de técnicas de preconcentración encaminadas a disminuir los límites de detección (Petrie & Camacho-Muñoz, 2020).

Tabla 2. Métodos analíticos más usados para el análisis de contaminantes de interés emergente.

Contaminantes emergentes	Método analítico	Analitos específicos	LC ng/L	Referencias
Analgésicos y antiinflamatorios no esteroidales	Cromatografía de gases (GC) quiral espectrometría de masas (MS)	Todos los que poseen isomería óptica	0,2–3,3	(Petrie & Camacho-Muñoz, 2020)
	GC con fluido supercrítico MS	Carprofeno, naproxeno, ibuprofeno y su metabolito 2-hidroxiibuprofeno	0,5-4,3	(Petrie & Camacho-Muñoz, 2020)
	GC/MS con extracción por sorción en fase de tejido	Ibuprofeno, naproxeno, ketoprofeno y diclofenaco	0,8-5,0	(Racamonde et al., 2015)
	Cromatografía de líquidos de alta eficacia (HPLC) DAD con polímeros impresos molecularmente para extracción en fase sólida (SPE)	Ibuprofeno, naproxeno, ketoprofeno, diclofenaco, paracetamol e indometacina	1,2-3,0	(Madikizela et al., 2018)
Antibióticos	HPLC UV y GC/MS	Tetraciclina, oxitetraciclina, clortetraciclina, sulfametazina y sulfametoxazol.	3,0-5,0	(Gonzalez Ronquillo & Angeles Hernandez, 2017), (Ahmed et al., 2015)
	GC/MS	Penicilina, amoxicilina, tetraciclina	0,5-1,2	(Ebele et al., 2017)
	HPLC/MS previa SPE con adsorbentes magnéticos	Tetraciclina, fluoroquinolonas, sulfonamidas y cloranfenicol	0,3-1,4	(Wierucka & Biziuk, 2014)
Disruptores endócrinos	HPLC/MS en tándem con preconcentración	Estrógenos, bisfenol A, benzotriazoles y organofosforados	1,54	(Gorga et al., 2013)

	GC de alta resolución MS	Hormonas, pesticidas y dioxinas	5,00	(Scognamiglio et al., 2016)

Dado que en la Universidad Estatal Amazónica se cuenta con dispositivos para preconcentración en fase sólida, un cromatógrafo de gases acoplado a espectrometría de masas con posibilidades de hacer inyecciones en el espacio de cabeza con o sin microextracción en fase sólida y un cromatógrafo líquido de alta eficacia con detector UV y de fluorescencia, resulta factible el desarrollo de técnicas analíticas para la cuantificación de contaminantes de interés emergente en la ciudad de Puyo.

3.2 Propuesta metodológica de análisis de contaminantes emergentes en aguas servidas de la ciudad de Puyo

Las propuestas concretas de análisis de contaminantes de interés emergente en correspondencia con las condiciones de los laboratorios de la Universidad Estatal Amazónica son dos, dependiendo de las características de volatilidad / termo estabilidad de los analitos involucrados. El grupo de analitos volátiles y termoestables incluirá separación por GC (Scott, 2017) y el resto mediante HPLC (Meyer, 2010). En la figura 1 se describe la primera propuesta: HS-SPME-GC/MS y en la figura 2 la segunda: SPE-HPLC/UV, en forma de diagramas de bloques.

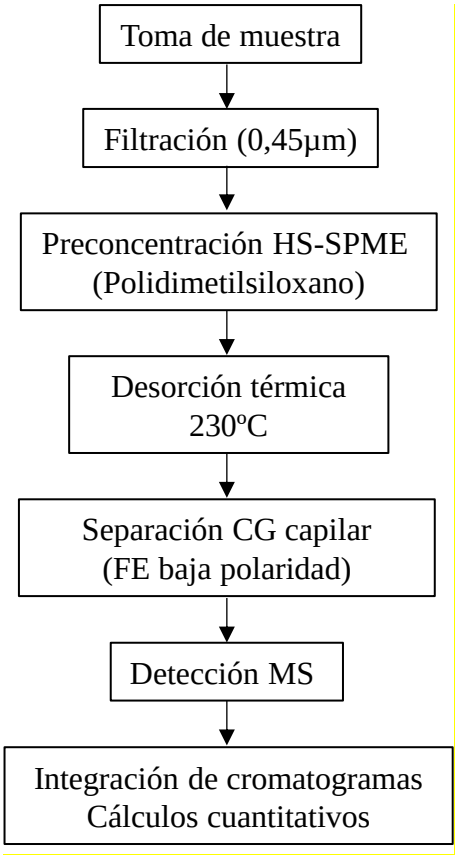

Figura 1. Método de análisis de para la determinación de contaminantes emergentes orgánicos volátiles en aguas servidas.

Teniendo en cuenta la información de la figura 1, es importante recalcar o detallar algunos aspectos de índole práctico. En primer lugar, la toma de muestra debe hacerse en el sitio de vertimiento, o a la salida del sistema de alcantarillado de la ciudad; se recomienda una muestra compuesta tomada a lo largo de toda una jornada y repetir el muestreo en intervalos de 3 a 5 días. El frasco para la toma de muestra debe ser de vidrio ámbar y debe colocarse 1mL de ácido nítrico al 1% para preservar la muestra de la acción de microorganismos. La muestra debe conservarse refrigerada hasta el momento del análisis, sin embargo, se recomienda minimizar el tiempo de espera. La filtración se realizará primeramente por papel de filtro y luego por un filtro de membrana de 0,45 µm para eliminar todo el material particulado.

Para la preconcentración mediante microextracción en fase sólida en el espacio de cabeza (HS-SPME) se recomienda concentrar previamente por liofilización y reconstituir en 1 mL de agua de calidad Milli Q; luego de colocar en el vial para la HS-SPME se recomienda añadir una disolución salina para favorecer el fenómeno de "salting out" y una vez cerrado el vial someter a ligero calentamiento a 50ºC antes de la extracción. Debe optimizarse el tiempo de saturación y el de exposición de la microfibra recubierta con polidimetilsiloxano.

Para la desorción térmica debe colocarse un inyector tipo "split/splitless" en modo "splitless" (1 minuto) a una temperatura no inferior a 230ºC. Para la separación se recomienda utilizar una columna capilar de baja polaridad de al menos 30 metros de longitud con un programa de temperatura optimizado para la separación de los contaminantes de interés en la muestra. El detector de espectrometría de masas debe establecerse para la cuantificación en modo "scan". Se recomienda cuantificar utilizando el método de la curva de calibración o a través de normalización interna, teniendo en cuenta los ajustes respecto a la sensibilidad del calibrado para cada especie química.

Respecto al segundo método propuesto y descrito en la figura 2, deben tenerse en cuenta las mismas recomendaciones que para el primer procedimiento, en cuanto a la toma, conservación, almacenamiento y filtración de las muestras de ensayo. Para la preconcentración por extracción en fase sólida en fase inversa debe tenerse en cuenta el equilibrio de disociación de las especies químicas involucradas; en el caso de los antinflamatorios no esteroidales, la mayoría de ellos se comporta como ácido débil, por lo que se deben suprimir los iones acidificando y de esta manera favorecer la retención en la fase de octadecilsilano de baja polaridad; la elución debe llevarse a cabo con un volumen mínimo de metanol (se recomienda 0,5 mL) para garantizar el mayor factor de preconcentración posible.

Para la separación cromatográfica se recomienda una columna clásica de fase inversa y la fase móvil debe ser programada en gradiente de elución de agua ajustada al pH adecuado según la naturaleza del analito y metanol como modificador orgánico de polaridad. El detector ultravioleta es el recomendado en estos casos para el registro cromatográfico; en un futuro cercano está programado un proceso de compra de un nuevo instrumento con detector de espectrometría de masa para la UEA.

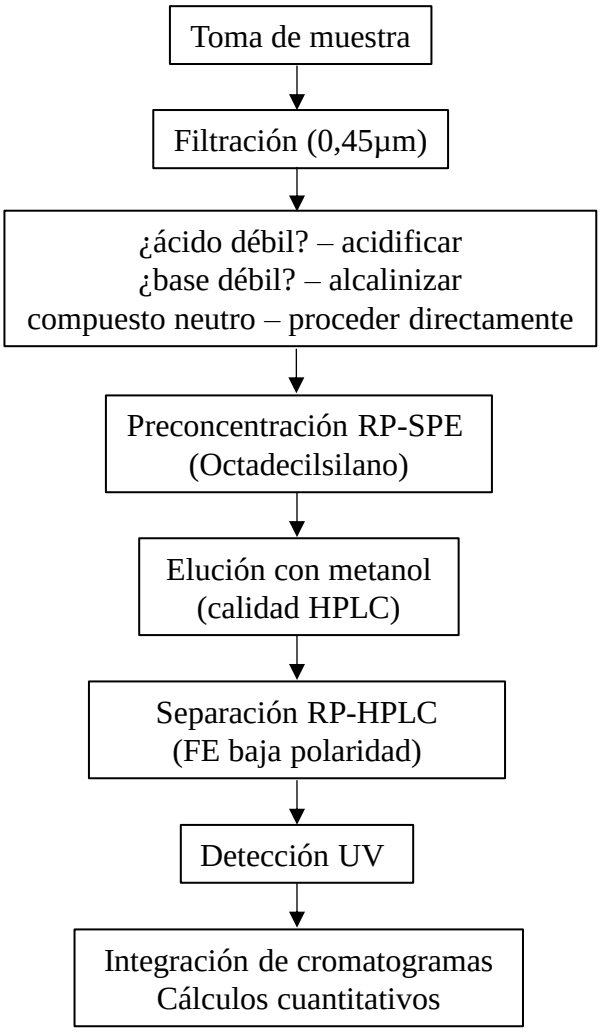

Figura 2. Método de análisis de para la determinación de contaminantes emergentes orgánicos no volátiles en aguas servidas.

Se recomienda cuantificar utilizando el método de la curva de calibración, para lo cual debe disponerse de los patrones analíticos de cada contaminante que posibilite la preparación de cada uno de los estándares de concentración conocida dentro del intervalo de linealidad. Adicionalmente, debe realizarse la validación exhaustiva de ambos procedimientos sobre la base de las figuras de mérito analítico como: linealidad, precisión, veracidad, sensibilidad, especificidad y el establecimiento de los límites de detección y cuantificación.

4. CONCLUSIONES

Los contaminantes de interés emergente más frecuentes y con mayor impacto negativo para los ecosistemas y la salud humana hallados en aguas servidas son: analgésicos y antiinflamatorios no esteroideos, antibióticos y disruptores endocrinos.

Los métodos acoplados de análisis químico que emplean preconcentración conjuntamente con la cromatografía de gases o la de líquidos de alta eficacia y la espectrometría de masas como método de detección son los recomendados para la cuantificación de contaminantes de interés emergente de naturaleza orgánica pues permiten lograr selectividad, sensibilidad y

límites de detección y cuantificación acordes con las concentraciones halladas en aguas residuales urbanas.

La propuesta metodológica para el análisis en la Universidad Estatal Amazónica de contaminantes de interés emergente volátiles en las aguas servidas de la ciudad de Puyo, incluye un sistema de preconcentración mediante microextracción en fase sólida en el espacio de cabeza, separación por cromatografía de gases capilar y detección por espectrometría de masas; para los contaminantes no volátiles se propone la preconcentración por extracción en fase sólida en fase inversa, separación por cromatografía de líquidos de alta eficacia y la detección a través de un detector espectrofotométrico en el intervalo ultravioleta.

5. REFERENCIAS

Ahmed, M. B. M., Rajapaksha, A. U., Lim, J. E., Vu, N. T., Kim, I. S., Kang, H. M., Lee, S. S., & Ok, Y. S. (2015). Distribution and accumulative pattern of tetracyclines and sulfonamides in edible vegetables of cucumber, tomato, and lettuce. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *63*(2), 398–405. https://doi.org/10.1021/JF5034637/SUPPL_FILE/JF5034637_SI_001.PDF

Andi, D. (2018). *Eliminación de contaminantes emergentes de aguas residuales hospitalarias mediante la utilización de biomasa residual*. Universidad Estatal Amazónica.

Antunes Martins, S., Quirós Viñuales, S., Antunes Martins, S., & Quirós Viñuales, S. (2017). *Métodos analíticos aplicados a la identificacion de productos de la real farmacopea española* [Universidad Complutense de Madrid]. https://eprints.ucm.es/id/eprint/55535/

Brown, K. D., Kulis, J., Thomson, B., Chapman, T. H., & Mawhinney, D. B. (2006). Occurrence of antibiotics in hospital, residential, and dairy effluent, municipal wastewater, and the Rio Grande in New Mexico. *Science of The Total Environment*, *366*(2–3), 772–783. https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2005.10.007

Buenaño, E. J., & Cevallos O. A. (2018). *Buenaño, E. J., & Cevallos O. A. (2018). Análisis de contaminantes emergentes en las aguas residuales del hospital básico del puyo, IESS*. https://repositorio.uea.edu.ec/handle/123456789/12/simple-search?query=&sort_by=score&order=asc&rpp=5&filter_field_1=has_content_in_original_bundle&filter_type_1=equals&filter_value_1=true&filter_field_2=subject&filter_type_2=equals&filter_value_2=Contaminantes+Emergentes&etal=0&filtername=subject&filterquery=Aguas+Residuales&filtertype=equals

Chaturvedi, P., Shukla, P., Giri, B. S., Chowdhary, P., Chandra, R., Gupta, P., & Pandey, A. (2021). Prevalence and hazardous impact of pharmaceutical and personal care products and antibiotics in environment: A review on emerging contaminants. *Environmental Research*, *194*, 110664. https://doi.org/10.1016/J.ENVRES.2020.110664

Danaceau, J. P., Haynes, K., & Chambers, E. E. (2017). A Comprehensive Comparison of

Solid Phase Extraction (SPE) vs. Solid Liquid Extraction (SLE) vs. Liquid Liquid Extraction (LLE) Sample Prep Techniques in Bioanalysis and Forensic Toxicology Analyses. In *Waters corporation* (1st ed.). Waters. www.waters.com

Deblonde, T., Cossu-Leguille, C., & Hartemann, P. (2011). Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, *214*(6), 442–448. https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2011.08.002

Ebele, A. J., Abou-Elwafa Abdallah, M., & Harrad, S. (2017). Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment. *Emerging Contaminants*, *3*(1), 1–16. https://doi.org/10.1016/J.EMCON.2016.12.004

Furst, A. L., Hoepker, A. C., & Francis, M. B. (2017). Quantifying Hormone Disruptors with an Engineered Bacterial Biosensor. *ACS Central Science*, *3*(2), 110–116. https://doi.org/10.1021/ACSCENTSCI.6B00322/ASSET/IMAGES/LARGE/OC-2016-00322Z_0004.JPEG

Gavrilescu, M., Demnerová, K., Aamand, J., Agathos, S., & Fava, F. (2015). Emerging pollutants in the environment: present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation. *New Biotechnology*, *32*(1), 147–156. https://doi.org/10.1016/J.NBT.2014.01.001

Geissen, V., Mol, H., Klumpp, E., Umlauf, G., Nadal, M., van der Ploeg, M., van de Zee, S. E. A. T. M., & Ritsema, C. J. (2015). Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management. *International Soil and Water Conservation Research*, *3*(1), 57–65. https://doi.org/10.1016/J.ISWCR.2015.03.002

Gil, M. J., Soto, A. M., Usma, J. I., & Gutiérrez, O. D. (2012). Emerging contaminants in waters: effects and possible treatments. *Producción + Limpia*, *7*(2).

Gogoi, A., Mazumder, P., Tyagi, V. K., Tushara Chaminda, G. G., An, A. K., & Kumar, M. (2018). Occurrence and fate of emerging contaminants in water environment: A review. *Groundwater for Sustainable Development*, *6*(March 2018), 169–180. https://doi.org/10.1016/J.GSD.2017.12.009

Gonzalez Ronquillo, M., & Angeles Hernandez, J. C. (2017). Antibiotic and synthetic growth promoters in animal diets: Review of impact and analytical methods. *Food Control*, *72*, 255–267. https://doi.org/10.1016/J.FOODCONT.2016.03.001

Gorga, M., Petrovic, M., & Barceló, D. (2013). Multi-residue analytical method for the determination of endocrine disruptors and related compounds in river and waste water using dual column liquid chromatography switching system coupled to mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, *1295*(June 2013), 57–66. https://doi.org/10.1016/J.CHROMA.2013.04.028

Guerra, P., Kim, M., Shah, A., Alaee, M., & Smyth, S. A. (2014). Occurrence and fate of antibiotic, analgesic/anti-inflammatory, and antifungal compounds in five wastewater treatment processes. *Science of The Total Environment*, *473–474*, 235–243. https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2013.12.008

Hedgespeth, M. L., Sapozhnikova, Y., Pennington, P., Clum, A., Fairey, A., & Wirth, E.

(2012). Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in treated wastewater discharges into Charleston Harbor, South Carolina. *Science of The Total Environment*, *437*, 1–9. https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2012.07.076

Karthikeyan, K. G., & Meyer, M. T. (2006). Occurrence of antibiotics in wastewater treatment facilities in Wisconsin, USA. *Science of The Total Environment*, *361*(1–3), 196–207. https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2005.06.030

Khan, N. A., Khan, S. U., Ahmed, S., Farooqi, I. H., Yousefi, M., Mohammadi, A. A., & Changani, F. (2020). Recent trends in disposal and treatment technologies of emerging-pollutants- A critical review. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, *122*(January), 115744. https://doi.org/10.1016/J.TRAC.2019.115744

Lee, H. B., Peart, T. E., & Svoboda, M. L. (2005). Determination of endocrine-disrupting phenols, acidic pharmaceuticals, and personal-care products in sewage by solid-phase extraction and gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, *1094*(1–2), 122–129. https://doi.org/10.1016/J.CHROMA.2005.07.070

Lishman, L., Smyth, S. A., Sarafin, K., Kleywegt, S., Toito, J., Peart, T., Lee, B., Servos, M., Beland, M., & Seto, P. (2006). Occurrence and reductions of pharmaceuticals and personal care products and estrogens by municipal wastewater treatment plants in Ontario, Canada. *Science of The Total Environment*, *367*(2–3), 544–558. https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2006.03.021

Madikizela, L. M., Tavengwa, N. T., & Chimuka, L. (2018). Applications of molecularly imprinted polymers for solid-phase extraction of non-steroidal anti-inflammatory drugs and analgesics from environmental waters and biological samples. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, *147*, 624–633. https://doi.org/10.1016/J.JPBA.2017.04.010

Metcalfe, C. D., Miao, X. S., Koenig, B. G., & Struger, J. (2003). Distribution of acidic and neutral drugs in surface waters near sewage treatment plants in the lower Great Lakes, Canada. *Environmental Toxicology and Chemistry*, *22*(12), 2881–2889. https://doi.org/10.1897/02-627

Meyer, V. (2010). *Practical High-Performance Liquid Chromatography* (L. John Wiley and Sons (ed.); Fifth Edit). https://books.google.es/books?hl=es&lr=&id=ODRYwLsJy3AC&oi=fnd&pg=PT9&dq=high+performance+liquid+chromatography+principle&ots=yQdEb7CBw3&sig=sCTfb54jpPIufzrl-c4pplRFfjY#v=onepage&q=high performance liquid chromatography principle&f=false

Miao, X. S., Bishay, F., Chen, M., & Metcalfe, C. D. (2004). Occurrence of Antimicrobials in the Final Effluents of Wastewater Treatment Plants in Canada. *Environmental Science and Technology*, *38*(13), 3533–3541. https://doi.org/10.1021/ES030653Q

Mohapatra, S., Huang, C. H., Mukherji, S., & Padhye, L. P. (2016). Occurrence and fate of pharmaceuticals in WWTPs in India and comparison with a similar study in the United States. *Chemosphere*, *159*, 526–535. https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2016.06.047

Palmer, P. M., Wilson, L. R., O'Keefe, P., Sheridan, R., King, T., & Chen, C. Y. (2008). Sources of pharmaceutical pollution in the New York City Watershed. *Science of The Total Environment*, *394*(1), 90–102. https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2008.01.011

Peña-Guzmán, C., Ulloa-Sánchez, S., Mora, K., Helena-Bustos, R., Lopez-Barrera, E., Alvarez, J., & Rodriguez-Pinzón, M. (2019). Emerging pollutants in the urban water cycle in Latin America: A review of the current literature. *Journal of Environmental Management*, *237*(1), 408–423. https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2019.02.100

Petrie, B., & Camacho-Muñoz, D. (2020). Analysis, fate and toxicity of chiral non-steroidal anti-inflammatory drugs in wastewaters and the environment: a review. *Environmental Chemistry Letters 2020 19:1*, *19*(1), 43–75. https://doi.org/10.1007/S10311-020-01065-Y

Politakis, N., Belavgeni, A., Efthimiou, I., Charalampous, N., Kourkouta, C., & Dailianis, S. (2018). The impact of expired commercial drugs on non-target marine species: A case study with the use of a battery of biomarkers in hemocytes of mussels. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, *148*(February), 160–168. https://doi.org/10.1016/J.ECOENV.2017.10.021

Quintelas, C., Melo, A., Costa, M., Mesquita, D. P., Ferreira, E. C., & Amaral, A. L. (2020). Environmentally-friendly technology for rapid identification and quantification of emerging pollutants from wastewater using infrared spectroscopy. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, *80*(November 2020), 103458. https://doi.org/10.1016/J.ETAP.2020.103458

Racamonde, I., Rodil, R., Quintana, J. B., Sieira, B. J., Kabir, A., Furton, K. G., & Cela, R. (2015). Fabric phase sorptive extraction: A new sorptive microextraction technique for the determination of non-steroidal anti-inflammatory drugs from environmental water samples. *Analytica Chimica Acta*, *865*(1), 22–30. https://doi.org/10.1016/J.ACA.2015.01.036

Rodríguez, F. C., & Román, J. J. M. (2016). Medicamentos no utilizables: problemática y medidas pertinentes para su disposición final. *Revista Médica de La Universidad de Costa Rica*, *10*(1), 27–36. https://doi.org/10.15517/RMU.V10I1.24829

Scognamiglio, V., Antonacci, A., Patrolecco, L., Lambreva, M. D., Litescu, S. C., Ghuge, S. A., & Rea, G. (2016). Analytical tools monitoring endocrine disrupting chemicals. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, *80*, 555–567. https://doi.org/10.1016/J.TRAC.2016.04.014

Scott, R. P. W. (2017). Introduction to analytical gas chromatography: Second edition, revised and expanded. In *Introduction to Analytical Gas Chromatography: Second Edition, Revised and Expanded* (2nd Editio). CRC Press. https://doi.org/10.1201/9781315274546/INTRODUCTION-ANALYTICAL-GAS-CHROMATOGRAPHY-REVISED-EXPANDED-RAYMOND-SCOTT

Stuart, M., Lapworth, D., Crane, E., & Hart, A. (2012). Review of risk from potential emerging contaminants in UK groundwater. *Science of The Total Environment*, *416*, 1–

21. https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2011.11.072

Tran, N. H., Reinhard, M., & Gin, K. Y. H. (2018). Occurrence and fate of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plants from different geographical regions-a review. *Water Research*, *133*(April 2018), 182–207. https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2017.12.029

Tyumina, E. A., Bazhutin, G. A., Cartagena Gómez, A. d. P., & Ivshina, I. B. (2020). Nonsteroidal Anti-inflammatory Drugs as Emerging Contaminants. *Microbiology (Russian Federation)*, *89*(2), 148–163. https://doi.org/10.1134/S0026261720020125/METRICS

Wierucka, M., & Biziuk, M. (2014). Application of magnetic nanoparticles for magnetic solid-phase extraction in preparing biological, environmental and food samples. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, *59*, 50–58. https://doi.org/10.1016/J.TRAC.2014.04.007

Yang, X., Flowers, R. C., Weinberg, H. S., & Singer, P. C. (2011). Occurrence and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in an advanced wastewater reclamation plant. *Water Research*, *45*(16), 5218–5228. https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2011.07.026

ANEXOS

MARCO TEÓRICO