

**UNIVERSIDAD NACIONAL
FACULTAD DE CIENCIAS DE LA TIERRA Y EL MAR
ESCUELA DE CIENCIAS AMBIENTALES
LICENCIATURA EN GESTIÓN AMBIENTAL CON ÉNFASIS EN INGENIERÍA
SANITARIA**

**PROPUESTA DE SISTEMA DE REMOCIÓN DEL BROMACIL Y OTROS
PLAGUICIDAS EXISTENTES EN EL AGUA DE LOS ACUEDUCTOS QUE ABASTECEN
LOS POBLADOS DE LUISIANA Y EL CAIRO, EN SIQUIRRES DE LIMÓN.**

**Trabajo de graduación sometido a consideración del Tribunal Examinador de la Escuela de
Ciencias Ambientales de la Universidad Nacional para optar al grado de Licenciatura en
Gestión Ambiental con énfasis en Ingeniería Sanitaria.**

**MAURICIO CALDERÓN FERNÁNDEZ
ADRIANA SOTO OBANDO**

Heredia, Costa Rica

Setiembre, 2019

Trabajo de graduación aprobado por el Tribunal Examinador de la Escuela de Ciencias Ambientales de la Universidad Nacional, para optar al grado de Licenciatura en Gestión Ambiental con énfasis en Ingeniería Sanitaria.

MIEMBROS DEL TRIBUNAL EXAMINADOR

M.Sc. Karla Solano Díaz, en representación de M.Sc. Tomás Marino Herrera

Nombre y apellidos Decano de la Facultad de Ciencias de la Tierra y el Mar (o su representante)

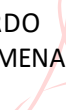
Dr. Jorge Herrera Murillo

Nombre y apellidos Director de la Escuela de Ciencias Ambientales (o su representante)

M. Sc. Clemens Ruepert

Nombre y apellidos Tutor

LEONARDO
GARRO MENA
(FIRMA)



Firmado digitalmente
por LEONARDO
GARRO MENA (FIRMA)
Fecha: 2019.09.03
20:36:31 -05'00'

Ing. Igor Zúñiga Garita

Nombre y apellidos Lector

M. Sc. Leonardo Garro Mena

Nombre y apellidos Lector

Mauricio Calderón Fernández

Adriana Soto Obando

Nombres y apellidos Postulantes

Agradecimientos

A nuestro tutor, Clemens Ruepert por toda su ayuda y colaboración para culminar este proyecto de la mejor manera.

A nuestros lectores Leonardo Garro e Igor Zúñiga, por su apoyo y recomendaciones en beneficio de este documento.

A Seiling, Marilú, Karla, Adriana y todo el equipo del Laboratorio de Análisis de Residuos de Plaguicidas (LAREP) del IRET, por la guía brindada durante los procedimientos metodológicos aplicados y por su apoyo con los análisis, materiales y asesoramiento a lo largo del proyecto.

A los representantes de las ASADAS de El Cairo y Luisiana, por mantener sus puertas abiertas a nuestras consultas y por su apoyo hacia el proyecto.

A nuestros familiares, por ayudarnos a mantenernos firmes en todo momento y animarnos a seguir adelante durante todo el proyecto.

A nuestros compañeros y amigos del programa de Licenciatura, que nos dieron el afecto necesario para disfrutar de este proceso.

Índice General

Índice de tablas.....	6
Índice de figuras	7
Índice de anexos.....	8
Resumen Ejecutivo	10
1. Introducción.....	11
2. Justificación	15
3. Definición del problema.....	19
4. Objetivo General	20
Objetivos específicos.....	20
5. Marco Conceptual	21
5.1 Contaminación por plaguicidas en sistemas de abastecimiento en Costa Rica.....	21
5.2 Normativa costarricense relacionada con la gestión del recurso hídrico.....	21
5.3 Técnicas para la remoción de plaguicidas en agua de consumo humano.....	26
5.3.1 Carbón Activado.....	26
5.3.2 Ósmosis Inversa.....	28
5.3.3 Filtración por ozono.....	28
5.3.4 Otras técnicas de remoción.....	29
5.4 La potabilización en Costa Rica.....	31
6. Metodología y técnicas aplicadas.....	34
6.1 Primera Fase: Diagnóstico del área de estudio para conocer la problemática social y ambiental de Luisiana y El Cairo.....	35
6.1.1 Consulta a las ASADAS de Luisiana y El Cairo.....	35
6.1.2 Análisis de resultados de la consulta a las ASADAS.....	35
6.1.3 Revisión de fuentes primarias y secundarias.....	36
6.1.4 Muestreo de algunas fuentes de agua.....	36
6.1.5 Análisis químico.....	37
6.2 Segunda Fase: Evaluación de las diferentes posibilidades de métodos de tratamiento disponibles para la remoción de bromacil.....	38
6.2.1 Búsqueda de criterios en literatura.....	38
6.2.2 Consulta a expertos.....	38
6.3 Tercera Fase: Realización de la prueba de remoción elegida a nivel de laboratorio: Carbón Activado.....	38
6.3.1 Modelo estacionario.....	40
6.3.2 Modelo de flujo constante.....	43
6.3.3 Manejo de residuos generados por el experimento.....	46
7. Presentación y análisis de resultados.....	47

7.1 Primera Fase: Diagnóstico técnico-ambiental para la identificación de los niveles de contaminación originados por el plaguicida bromacil.	47
7.1.1 Visita de consulta a las ASADAS de Luisiana y El Cairo.....	47
7.1.2 Análisis de resultados de la consulta a las ASADAS.....	50
7.1.3 Proyecto Integrado para el distrito El Cairo de Siquirres.	52
7.1.4 Toma de muestras de agua en Siquirres.	53
7.1.5 Análisis químico de las muestras.....	54
7.2 Segunda Fase: Evaluación de las diferentes posibilidades de métodos de tratamiento disponibles para la remoción de bromacil.	57
7.2.1 Búsqueda de criterios en literatura.....	57
7.2.2 Opinión de expertos.....	62
7.3 Tercera Fase: Realización de la prueba a nivel de laboratorio de la técnica de remoción elegida, para la verificación de su eficacia y eficiencia.	69
7.3.1 Modelo estacionario	69
7.3.2 Modelo de flujo constante.....	74
7.3.3 Proyección del sistema de remoción con CA para un escenario real.	83
8. Conclusiones	86
9. Recomendaciones.....	87
Referencias	88
Anexos.....	98

Índice de tablas

Tabla 1. Marco Legal referente al recurso hídrico en Costa Rica.	22
Tabla 2. Características fisicoquímicas de los plaguicidas utilizados en ambos experimentos.	40
Tabla 3. Concentración de cada plaguicida utilizado en la mezcla.....	46
Tabla 4. Diagnóstico socioambiental obtenido de la reunión con las ASADAS de Luisiana y El Cairo, 2015.	50
Tabla 5. Aspectos generales sobre el Proyecto Integrado para el distrito El Cairo de Siquirres.	53
Tabla 6. Funcionamiento general de tecnologías a considerar.	58
Tabla 7. Técnicas para considerar para el tratamiento de plaguicidas en el agua.	59
Tabla 8. Artículos utilizados para diseñar el sistema de remoción de plaguicidas.....	65
Tabla 9. Concentraciones de bromacil encontradas en experimento estacionario utilizando carbón activado Merck (CA-1).	69
Tabla 10. Concentraciones de mezcla de plaguicidas encontradas en experimento estacionario utilizando carbón activado Merck (CA-1).	70
Tabla 11. Eficiencia de remoción del Carbón Activado Merck en el experimento estacionario	71
Tabla 12. Constantes establecidas y valores experimentales de Kf y 1/n para el Carbón Activado Merck	72
Tabla 13. Concentraciones iniciales y concentraciones meta para el experimento de flujo constante. ...	72
Tabla 14. Concentraciones de los plaguicidas utilizados en los experimentos de CA-1 y CA-2.	73
Tabla 15. Cantidad calculada de CA a utilizar en experimento de flujo constante.....	73
Tabla 16. Concentraciones promedio de plaguicidas encontradas en el agua después de pasar por la columna con el experimento con CA-1 (3 g de CA, 5 mL/min).	77
Tabla 17. Concentraciones de plaguicidas en muestras después de pasar por la columna con CA-2.	79
Tabla 18. Eficiencia de remoción en cada plaguicida aplicando el carbón activado Merck (CA-1)	81
Tabla 19. Eficiencia de remoción en cada plaguicida aplicando el carbón activado de Continex (CA-2).	82

Índice de figuras

Figura 1. Concentraciones de bromacil encontradas en el agua de las nacientes de Milano.	14
Figura 2. Localización geográfica de ASADAS y poblados en estudio.	34
Figura 3. Sistema de remoción de flujo constante.	44
Figura 4. Visita a ASADA de Luisiana, 2015.	48
Figura 5. Reunión con miembros de ASADA de Luisiana.	49
Figura 6. Toma de muestra en pozo abandonado del AyA.	54
Figura 7. Automuestreador para inyección de muestras de agua en instrumento de HPLC con detector de arreglo de diodos.	54
Figura 8. Residuos de plaguicidas detectados en el agua potable de algunos poblados de Siquirres, 2014.	55
Figura 9. Residuos de plaguicidas detectados en el agua potable de algunos poblados de Siquirres, 2015.	56
Figura 10. Concentraciones promedio encontradas para cada plaguicida, luego de aplicar diferentes cantidades de CA.	71
Figura 11. Sistema de remoción de flujo constante con CA-1.	74
Figura 12. Sistema de remoción de flujo constante con CA-2.	75
Figura 13. Toma de una muestra a la salida de la columna.	76
Figura 14. Proceso de extracción con fase sólida de las muestras.	76
Figura 15. Concentraciones promedio de plaguicidas en las muestras, después de pasar por la columna con CA-1.	77
Figura 16. Evolución de las concentraciones promedio de plaguicidas, con respecto al volumen de agua pasado por la columna con el CA-1.	78
Figura 17. Concentraciones de plaguicidas después de pasar por la columna con CA-2.	80
Figura 18. Sistema de CA, imagen con fines ilustrativos.	83

Índice de anexos

Anexo 1. Parámetros de calidad del agua. Nivel Cuarto (N4).....	98
Anexo 2. Consulta aplicada a las ASADAS de Luisiana y El Cairo.....	99
Anexo 3. Determinación de multi-residuos de plaguicidas en muestras de agua (superficial, subterránea, etc).....	100
Anexo 4. Procedimiento para concentración de muestras.	103
Anexo 5. Extracto del procedimiento de gestión de residuos del LAREP, código PT-GR-005.	105
Anexo 6. Ubicación del Proyecto Integrado de Agua Potable de El Cairo, Siquirres	107
Anexo 7. Muestreo de agua en Milano, 2015.....	107
Anexo 8. Extracción en fase sólida de las muestras de agua.	108
Anexo 9. Entrevista Representante de Continex, 2017.	109
Anexo 10. Masas de CA obtenidas en experimento estacionario con bromacil y con mezcla de plaguicidas.....	111
Anexo 11. Experimento estacionario.	112
Anexo 12. Concentraciones de bromacil encontradas en experimento estacionario.	114
Anexo 13. Concentraciones de mezcla de plaguicidas encontradas en experimento estacionario.....	115
Anexo 14. Cálculo de constantes K_f y $1/n$ con datos experimentales.	116
Anexo 15. Ecuación para despejar masa requerida en el experimento de flujo constante.	117
Anexo 16. Cálculo de masas de CA requerido para cada plaguicida, aplicando la ecuación de Freundlich.	118
Anexo 17. Experimento de flujo constante.	118
Anexo 18. Toma de muestras al final del sistema con CA-1.	120
Anexo 19. Toma de muestras al final del sistema con CA 2 y en solución madre.....	120

Abreviaturas

- ASADA: Asociación Administradora de Sistemas de Acueductos y Alcantarillados Comunales.
- AyA: Instituto Costarricense de Acueductos y Alcantarillados.
- EPA: Agencia de Protección Ambiental, siglas en inglés.
- CA: Carbón Activado.
- CA-1: Carbón Activado con granulometría de 0,3 mm- 0,5 mm.
- CA-2: Carbón Activado con granulometría de 12 * 40 pasa malla 40 %.
- CEDARENA: Centro de Derecho Ambiental y de los Recursos Naturales.
- CICA: Centro de Investigaciones en Contaminación Ambiental (UCR).
- COV: Compuestos orgánicos volátiles.
- FCA: Filtración de Carbón Activado.
- GAC: Carbón Activado Granular.
- GPC: Cromatografía de permeación en gel.
- HPLC: Cromatografía líquida de alta eficacia.
- INECC: Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático.
- IRET: Instituto Regional de Estudios en Sustancias Tóxicas de la Universidad Nacional.
- LAREP: Laboratorio de Análisis de Residuos de Plaguicidas.
- PVC: Policloruro de vinilo.
- RPM: Revoluciones por minuto.
- SENARA: Servicio Nacional de Aguas Subterráneas Riego y Avenamiento.
- SETENA: Secretaría Técnica Nacional Ambiental.
- TAA: Tribunal Ambiental Administrativo.
- UV: Ultravioleta.

Resumen Ejecutivo

La calidad del agua potable en varias comunidades del cantón de Siquirres se ha visto afectada desde hace más de 10 años. Estudios recientes han encontrado que el uso de plaguicidas en el monocultivo de piña está directamente relacionado con la contaminación de fuentes de agua subterránea y superficial de esta zona. Entre estos plaguicidas, se han detectado bromacil, diurón, hexazinona y metalaxil. Debido a la afectación de la calidad de agua potable en comunidades como El Cairo y Luisiana, se implementó un nuevo proyecto para el suministro de agua de estos distritos y otros alrededores, tomando el recurso hídrico de otras fuentes. Sin embargo, las fuentes de agua afectadas deben ser subsanadas. En este estudio, se propuso un sistema de remoción de residuos de plaguicidas en el agua potable, por medio de filtros de carbón activado (CA). Se estudió a nivel de laboratorio la capacidad y la eficiencia de remoción de 2 tipos de carbón activado granular, aplicado en soluciones con concentraciones conocidas de bromacil, diurón, hexazinona y metalaxil.

En el experimento estacionario, se comprobó la capacidad de adsorción del carbón activado, para cada uno de los 4 plaguicidas. Entre más CA se aplicó, menores fueron las concentraciones encontradas. En los dos experimentos de flujo constante, las concentraciones disminuyeron considerablemente con el tiempo, sin embargo, en el caso del CA de mayor granulometría, estas comenzaron a aumentar nuevamente. El CA de menor granulometría presentó porcentajes de remoción mayores a 99 % y el CA de mayor granulometría presentó porcentajes mayores a 71,9%. Por lo tanto, el CA resultó ser eficaz para el tratamiento de los residuos de plaguicidas en agua potable. Se concluye que la realización de los experimentos a nivel de laboratorio representa un primer acercamiento con un escenario real. Esto permite aclarar las condiciones de una eventual aplicación del sistema a gran escala. Por último, se recomienda que esta técnica se acompañe de un segundo tratamiento para lograr la remoción total de los plaguicidas.

1. Introducción

Los riesgos de contaminación de las fuentes de abastecimiento de agua se han incrementado desde el año 2001 en el país. Incidentes como la infiltración de sustancias químicas (plaguicidas, etc.) en mantos acuíferos, han atentado contra los sistemas de potabilización de dicho recurso y, por lo tanto, contra la misma población (Castillo M. et al., s.f.).

Los monocultivos de piña, de banano y algunos granos básicos, han sido propulsores del deterioro de la calidad del agua. Dichos monocultivos han generado un cambio de uso del suelo, en cientos de hectáreas que anteriormente estaban reservadas para protección de bosques y mantos acuíferos. De la misma manera, han causado una invasión de áreas de protección, ríos y manantiales; irrespetando la Ley Forestal 7575. Además, han generado problemas de erosión por no usar terrenos adecuados, han contaminado cuerpos de agua y han hecho un uso excesivo de plaguicidas (Maglianesi, 2013).

Uno de los plaguicidas más frecuentemente encontrados en captaciones de agua potable del país, ha sido el herbicida bromacil. Este agroquímico ha sido detectado en un estudio de vulnerabilidad de las aguas subterráneas a la contaminación por plaguicidas en Costa Rica, desarrollado en 2001/2004 en la zona atlántica del país. Además, dicho plaguicida, junto con otra gran variedad de contaminantes, ha afectado y causado un enorme deterioro en la calidad de los manantiales del país (Ruepert, Castillo, Bravo y Fallas, 2005).

En el “Estudio Hidrogeológico, vulnerabilidad de la parte media y baja de la cuenca de los ríos Peje y Destierro, Cairo y Milano, Limón”, se realizaron análisis de suelos y se detectó la presencia de plaguicidas en los primeros 20 centímetros, entre ellos están el bromacil, ametrina, diazinón y oxifluorfen (SENARA, 2011).

Con base al estudio mencionado en el párrafo anterior, el AyA tomó una serie de acciones con trabajos de inspección, así como de monitoreo de fuentes y los análisis realizados en el 2005 y 2006. En las fuentes de captación de agua potable de Milano y El Cairo se evidenció contaminación con bromacil, además de diurón y triadimefón en la fuente del Cairo. Se

encontró asimismo bromacil en la fuente de Milano, superior a la encontrada en El Cairo y Luisiana (SENARA, 2011).

El TAA informó en 2009 sobre los resultados de un análisis realizado en el cantón de Siquirres por parte del IRET en el que se encontraron 4,8 µg/L de bromacil. Pese a estudios realizados desde 1996 por el Laboratorio Nacional de Aguas del AyA y de estudios posteriores (1999-2004) en conjunto con el IRET sobre la alta vulnerabilidad de los acuíferos en Siquirres (2004), los cultivos de piña se desarrollaron sin ningún tipo de previsión o medidas de mitigación (Boeglin, 2004).

En febrero del año 2017, se inauguró el nuevo acueducto de El Cairo de Siquirres, el cual beneficiaría a 7.100 personas, pero cuenta con la capacidad para atender el consumo de 14.200 durante 20 años. El proyecto requirió la instalación de 82 kilómetros de tuberías y construcción. Las comunidades beneficiadas son las siguientes: El Cairo, La Francia y Louisiana, El Peje, El Silencio, Bellavista, Acasi, La Catalina, 3 Millas, 4 Millas, Asentamientos Los Gavilanes y Seis Amigos. Es importante destacar que el acueducto utiliza tres nacientes ubicadas en La Alegría de Siquirres y otras que fueron cedidas por la ASADA La Herediana, como un gesto de solidaridad (El Mundo, 2017).

En adición a esto, se debe destacar la importancia de proteger los perímetros de recarga acuífera y considerar que el uso del suelo debería enfocarse en la preservación de estas zonas, en lugar de establecer actividades agrícolas que puedan causar vulnerabilidad de contaminación de manantiales como, por ejemplo, los monocultivos de piña (Castillo M. et al., s.f.).

Dentro de los derechos humanos se expone la importancia de contar con un recurso suficiente, seguro, de calidad aceptable y accesible, tanto en precio como físicamente, para usos personales y domésticos (Mora Portuguez, 2014). Este argumento, propicia un pilar para la realización de la investigación propuesta y para las comunidades de Siquirres que se han visto afectadas, en aras de un bien común.

Por ello, es importante generar e implementar protocolos que eviten la contaminación por plaguicidas en fuentes de agua, como el herbicida bromacil y otros más usados en el monocultivo de piña. En este sentido, el tema de ordenamiento territorial y la protección de zonas de recarga acuífera debería ser una prioridad (Castillo M. et al., s.f.). En la figura 1 se pueden observar los niveles detectados de bromacil en el agua de las nacientes de Milano durante el período 2003-2018 tanto por el IRET como por el CICA-UCR. Con base en los análisis del IRET, las concentraciones mantuvieron valores entre 2,5 µg/L – 4,5 µg/L durante el período 2003-2010 (Ruepert, 2018).

Posteriormente, y hasta el 2018, las concentraciones empezaron a disminuir. Asimismo, se observa que las concentraciones encontradas por el CICA-UCR en el año 2010, se mantuvieron entre 2,5 µg/L y 6,7 µg/L. Cabe destacar que estas concentraciones sobrepasan el límite establecido de 0,1 µg/L (Ruepert, 2018). Por lo tanto, se observa que tanto el IRET como el CICA, arrojan datos similares con respecto a la detección y a las concentraciones de bromacil encontradas en las nacientes de Milano.

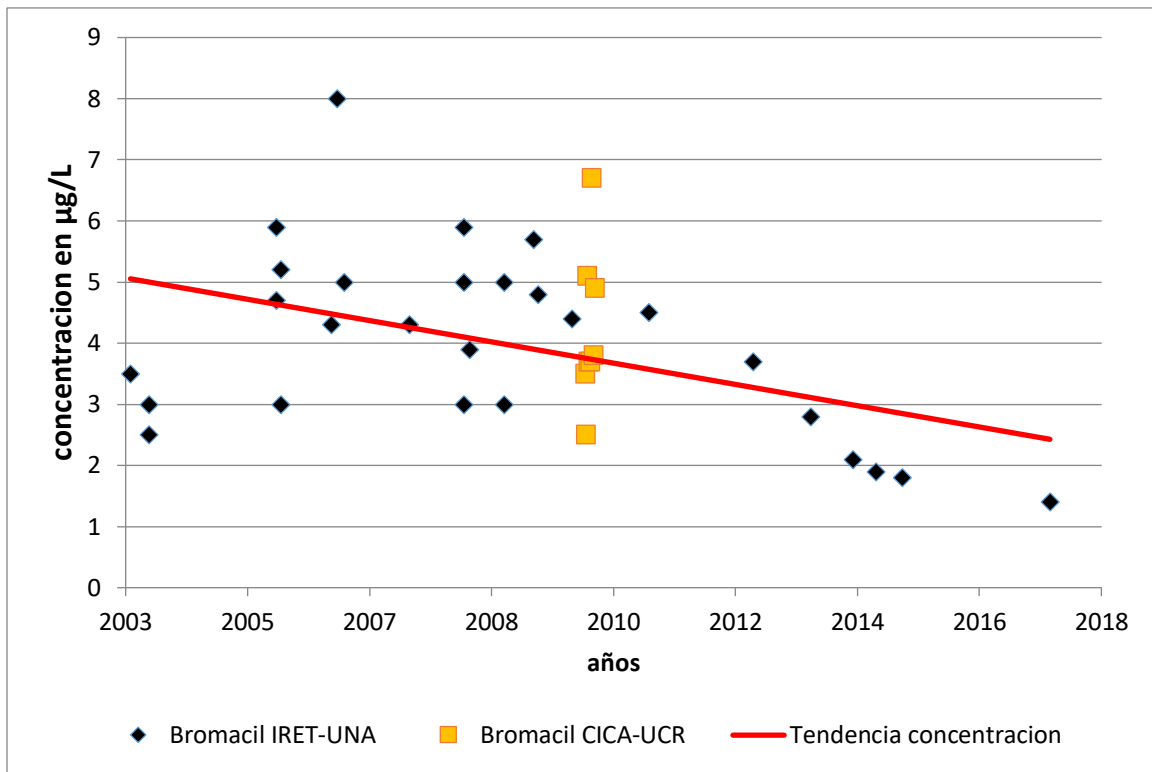


Figura 1. Concentraciones de bromacil encontradas en el agua de las nacientes de Milano. Fuente: Informes LAREP-UNA, 2018 (Ruepert, 2018).

Estos valores son indispensables para considerar, ya que el bromacil es calificado como posiblemente cancerígeno por la EPA (la Agencia de Protección Ambiental de los EEUU) y se ha demostrado por la misma el alto nivel de toxicidad que tiene para los peces (De la Cruz, Bravo, Ramírez, 2017). Ha sido prohibido en varios países, como Alemania (1993), Belice (1990), Eslovenia (1997), Suecia (1990) y actualmente en Costa Rica (2017), debido a las consecuencias que pueda tener la presencia de este agroquímico en el agua en la salud y el ambiente (Chacón, 2007).

Consecuentemente, la tarea primordial de este proyecto de investigación es proponer un sistema que asegure la remoción de plaguicidas por efecto de la contaminación del monocultivo de piña existente en la zona; utilizando como estudio de caso, el bromacil y otros plaguicidas afines, presentes en los acueductos de dos poblados del cantón de Siquirres: El Cairo y Luisiana. Además, salvaguardar el derecho fundamental al agua potable.

2. Justificación

El uso de plaguicidas como el paraquat, el etoprofos, el diazinón y el bromacil, en cultivos como la piña, genera residuos potencialmente dañinos para el ambiente. Estos se distribuyen disolviéndose e incorporándose en ríos, lagunas, mares, acuíferos, plantas acuáticas, invertebrados acuáticos y peces (Contraloría General de la República, 2013).

Dependiendo de la naturaleza química del producto, las características del suelo de las plantaciones piñeras, las condiciones climáticas y los residuos de plaguicidas, se pueden contaminar los ecosistemas en medios acuáticos, en el suelo y en la atmósfera, lo cual puede perjudicar tanto los ecosistemas como la salud humana (Chacón, 2007).

La alta persistencia de la mayoría de los plaguicidas en el ambiente, así como la exposición prolongada a los mismos, puede causar efectos sobre la biodiversidad y daños a la salud en distintas partes del cuerpo (Castillo M. et al., s.f.).

Las afecciones a la salud, mencionadas anteriormente, se pueden sustentar en testimonios de personas que han convivido en ambientes contaminados y están expuestas a los plaguicidas. El bromacil posee un alto riesgo de contaminar aguas subterráneas y perjudicar la salud humana, por ejemplo: irritación de la piel, ojos y tracto respiratorio, vómito, debilidad muscular y diarrea; también ha sido ligado a cáncer de tiroides, hígado y riñón (Banana Link, 2017).

Los estudios toxicológicos apuntan a que estos problemas en la salud se pueden deber a que el bromacil posee una alta solubilidad en agua, persistencia y movilidad en el suelo de extrema a mediana, alta persistencia en agua sedimento y una bioacumulación ligera. Estas características facilitan la presencia del bromacil en el agua potable proveniente de mantos acuíferos cercanos a monocultivos que lo utilicen en sus prácticas agrícolas (de la Cruz, et al., 2017).

En Costa Rica se afrontan serios problemas con respecto a la calidad de la infraestructura de los acueductos y, añadido a esto, existe una falta de control en el ordenamiento territorial.

Esto representa una debilidad en cuanto a la gestión de servicios, debido a la ausencia de un sistema integral de control y vigilancia de la calidad del recurso (Contraloría General de la República, 2013). Esta problemática se ha estado evidenciando en el cantón de Siquirres, ya que el riesgo de contaminación por plaguicidas ha venido desarrollándose desde el año 2003, debido a la actividad piñera ubicada al lado del manto acuífero que alimenta la región (Cuadrado, 2008).

El cantón de Siquirres se compone de aproximadamente 60.390 habitantes. El distrito del Cairo, en donde se encuentra el poblado de Luisiana, alberga alrededor de 4.355 habitantes; mientras que el distrito de Germania, donde se ubica el poblado de Milano, cuenta con una población de 2.425 habitantes. Por lo tanto, aproximadamente 7.000 personas se han visto afectadas por esta problemática (Alfaro, Zúñiga, Carvalho, 2009).

Ahora bien, varios análisis de residuos de plaguicidas realizados por el Laboratorio de Análisis de Residuos de Plaguicidas específicamente en las fuentes de agua de Milano, El Cairo y Luisiana, entre el 2003 y 2014, determinaron niveles de bromacil entre 3,0 y 4,9 $\mu\text{g/L}$; de hexazinona entre 0,1 y 0,8 $\mu\text{g/L}$ y de metalaxil entre 0,14 y 0,5 $\mu\text{g/L}$. Estos valores son superiores al límite europeo para plaguicida individual (0,1 $\mu\text{g/L}$) y también sobrepasan el límite para el total de plaguicidas (0,5 $\mu\text{g/L}$); y aún están presentes en estos manantiales de Siquirres (IRET, 2015a).

La concentración de bromacil era mayor debido a sus características químicas ambientales. La hexazinona y el metalaxil fluctúan en un rango menor a la concentración del bromacil, sin embargo, poseen una alta capacidad de solubilizarse en el agua, lo cual es un peligro latente para la vida acuática, los ecosistemas; y atenta con la contaminación de fuentes de agua para el consumo humano. (de la Cruz, et al., 2017).

En el Reglamento para la calidad del Agua Potable 38924-S (2018), se establecieron los valores máximos admisibles para la presencia de residuos de plaguicidas. Se eligieron los mismos valores establecidos por la Unión Europea, tanto para plaguicida individual: 0,1 $\mu\text{g/L}$ como para la sumatoria de plaguicidas: 0,5 $\mu\text{g/L}$.

Con base en un recurso interpuesto por las comunidades en cuestión, la Sala Constitucional ordenó: “a María Luisa Ávila Agüero, en su condición de Ministra de Salud, a Jorge Rodríguez Quirós, en su condición de Ministro de Ambiente, Energía y Telecomunicaciones y a Ricardo Sancho Chavarría, en su condición de Presidente Ejecutivo del Instituto Costarricense de Acueductos y Alcantarillados, o a quienes, en su lugar ejerzan esos cargos, que de forma inmediata se inicie el proceso de saneamiento y eliminación de residuos de plaguicidas, de las fuentes de agua afectadas...” (Sala Constitucional de la Corte Suprema de Justicia, 2009).

De cara a esta problemática, se propone una alternativa de remoción de bromacil, donde se colabore con la calidad de vida de los habitantes de los poblados afectados en el cantón (entre ellos El Cairo y Luisiana), con base en su derecho a la salud (Ley General de la Salud), a la calidad de vida, y a un entorno sano y ecológicamente equilibrado como lo estipula la Constitución Política en su artículo 50.

En diferentes países del mundo, se han experimentado diversas técnicas de tratamiento de agua para consumo humano, para tratar el agua potable con contaminantes como los plaguicidas. Entre esas técnicas, se rescata: el tratamiento con cloración, ozonización y adsorción con carbón activado granular (Ormand Melero, et al., 2009).

Ligado a esto, en Costa Rica se expresa que se tendrán que invertir alrededor de ₡2.200 millones para librar de la crisis a El Cairo. Dentro lo que se hará no se pretende implementar un sistema para disminuir las concentraciones de bromacil y otros plaguicidas, sino que se piensa tomar el agua de tres nacientes en el distrito de Alegría, lo cual implica costos mayores (La Nación, 2015). Es por esta razón que es importante evaluar un sistema de remoción adecuado para contrarrestar dicha problemática.

En el país existen investigaciones para solventar la problemática, tal es el caso de un estudio realizado por el Instituto Tecnológico de Costa Rica, denominado: “Degradación de bromacil mediante la cepa IT-01 de *Penicillium* spp. y su aplicación en un biofiltro a escala laboratorio”. El mismo ha sido uno de los avances en materia de ingeniería sanitaria, y su

objetivo fue evaluar la utilización de una cepa escogida de hongo, ambiental altamente eficiente en un prototipo de biofiltro a escala para la remoción de bromacil en disoluciones de este contaminante en agua. Los resultados indicaron una eficiencia de remoción del 80%, lo que lo convierte en un dato alentador (Campos Vargas, et al., 2016).

Por esta razón, se debe tener en cuenta que las investigaciones en torno a la purificación de fuentes contaminadas son necesarias para brindar soluciones inmediatas a la salud pública. De ahí el sustento para sanear los acueductos contaminados con plaguicidas en la zona de Siquirres, y por qué no, otras latitudes del país, como lo es el caso de Pital, donde también detectaron residuos de plaguicidas en agua potable (Sibaja, 2016).

Si bien es cierto, lo ideal sería abordar la problemática desde la prevención, evitando el uso y abuso de sustancias peligrosas en el ambiente. Sin embargo, se cuenta con otra realidad; la contaminación del entorno. Por eso, en el caso de existir un daño ambiental generado por la falta de políticas preventivas, donde se monitoree y controle dicha problemática; se puede resolver poniendo en práctica sistemas de remoción de plaguicidas en el agua.

3. Definición del problema

Los plaguicidas anteriormente mencionados son moléculas químicas conformadas por una amplia variedad de grupos funcionales, cuyos comportamientos en el ambiente varían mucho de acuerdo con su entorno y a sus propiedades fisicoquímicas, lo cual propicia la lixiviación de los plaguicidas a través del perfil del suelo, y los ayuda a llegar hasta los mantos acuíferos (Mosquera, 2010).

Estas consideraciones se presentan en el cantón de Siquirres, debido a que la actividad piñera del lugar se encuentra próxima al manto acuífero que abastece a las comunidades de Luisiana y El Cairo, esto ha provocado contaminación con plaguicidas como el bromacil y otros, potenciando un peligro inminente para la salud pública y el ambiente (Cuadrado, 2008).

Las denuncias que se han realizado por parte de los habitantes y de las organizaciones sociales dedicadas a la defensa de los derechos laborales y el ambiente, responden a una preocupación real de innegable interés público para las comunidades de Siquirres.

Es así cómo se define el problema de investigación y se plantea la siguiente pregunta: **¿Cuál es el sistema de remoción adecuado para eliminar plaguicidas presentes en el agua para consumo humano, que pueda garantizar la calidad de este recurso, tomando como base la contaminación con bromacil de los acueductos que abastecen los poblados de Luisiana y El Cairo en Siquirres?**

4. Objetivo General

Proponer un método para la remoción del bromacil y otros plaguicidas (tales como el metalaxil y hexazinona) presentes en las aguas de los acueductos que abastecen los poblados de Luisiana y El Cairo, en Siquirres de Limón; dirigido hacia la obtención de agua para consumo humano.

Objetivos específicos

- ✓ Realizar un diagnóstico técnico-ambiental, para la identificación de los niveles de contaminación originados por el bromacil y otros plaguicidas.
- ✓ Evaluar las diferentes posibilidades de métodos de tratamiento disponibles, para la remoción de bromacil y otros plaguicidas.
- ✓ Realizar una prueba a nivel de laboratorio de la técnica de remoción elegida, para la verificación de la eficacia y eficiencia de esta.

5. Marco Conceptual

5.1 Contaminación por plaguicidas en sistemas de abastecimiento en Costa Rica.

En Costa Rica existe una problemática que ha mermado la calidad del recurso hídrico, esto apunta al incremento y a la expansión de la agricultura y en especial, de los monocultivos. Este es el caso de la piña, la cual ha generado daños en comunidades de Luisiana, El Cairo, La Francia y Milano; en el cantón de Siquirres (Contraloría General de la República, 2013).

Alrededor de 7.000 personas se han visto afectadas desde el año 2003, debido a la contaminación que presenta el acuífero Siquirres. Esto por concentraciones de bromacil, entre 3,0 y 4,9 µg/L, según datos reportados en el estudio de vulnerabilidad de las aguas subterráneas del IRET (Arguedas Ortiz, 2015).

Por esta razón, las comunidades han sido abastecidas por camiones cisterna, alternativa más conveniente en ese momento. Por ello, se ansía que esta investigación, proporcione una base y posibilite una solución a la problemática de las fuentes contaminadas a corto plazo (La Nación, 2015).

5.2 Normativa costarricense relacionada con la gestión del recurso hídrico.

En la tabla 1, se presenta un resumen de las principales leyes que se relacionan directamente con la gestión del recurso hídrico en el país, y en particular para el caso de la problemática de Siquirres.

Tabla 1. Marco Legal referente al recurso hídrico en Costa Rica.

Normativa	Generalidades	Artículos importantes	Importancia en caso de Siquirres
Ley General de Aguas No. 276	Contempla los principios de la gestión de los recursos hídricos con enfoque en las aguas superficiales (Reyes, 2017).	Con la nueva ley se espera que Costa Rica siga a la vanguardia de la gestión sostenible de los recursos hídricos en Centroamérica y contribuya a solventar los conflictos existentes (Reyes, 2017).	En Costa Rica, cerca del 87% de la población cuenta con acceso a agua potable. Sin embargo, aún hay retos de suministro de calidad a las más de 500 mil personas que aún no cuentan con él, entre ellas las afectadas en el caso de Siquirres (Mora Alvarado, et al., 2010).
Reglamento para la Calidad del Agua Potable 38924-S	Establece los límites máximos permisibles de parámetros físicos, químicos y microbiológicos para el agua potable, a fin de garantizar su inocuidad y la salud de la población (Reglamento para la calidad del Agua Potable No. 38924-S, 2018).	<p>Artículo 8. Niveles de Control de Calidad del Agua y Parámetros de Análisis Obligatorio: Se establece el control operativo (CO) y cuatro niveles de control de calidad del agua, así como los parámetros fisicoquímicos y microbiológicos obligatorios que deben ser analizados. Para el caso de esta investigación se toma en cuenta el nivel cuarto.</p> <p>Nivel Cuarto (N4): Corresponde a programas ocasionales ejecutados por situaciones especiales, de emergencia o porque la inspección sanitaria realizada por el Ministerio de Salud identifica un riesgo inminente de contaminación del agua. Los valores de alerta y máximos admisibles se indican en el Anexo I del presente documento.</p>	Es indispensable comparar las concentraciones de plaguicidas encontradas en las muestras del caso de Siquirres con los límites máximos permisibles establecidos en el reglamento.

Normativa	Generalidades	Artículos importantes	Importancia en caso de Siquirres
Ley Constitutiva del Instituto Costarricense de Acueductos y Alcantarillados	Fija y aplica normas para resolver todo lo relacionado con el suministro de agua potable, entre otras funciones (Ley Constitutiva del Instituto Costarricense de Acueductos y Alcantarillados, 1961).	Con respecto a responsabilidades del AyA y el servicio que ofrece. Se rescata: Artículo 22: Es obligación del AyA contribuir con los gastos que demanden la conservación, ampliación y seguridad de los bosques que sirvan para mantener las fuentes situadas en sitios donde las Municipalidades asuman el servicio de alcantarillado (Ley Constitutiva del Instituto Costarricense de Acueductos y Alcantarillados, 1961).	El AyA es el ente a cargo de suministrar el recurso hídrico en el cantón de Siquirres, por medio de ASADAS. Así mismo, el AyA ha sido el responsable directo de abastecer este sector con cisternas.
Ley General de Agua Potable No. 1634	El AyA es el responsable directo de hacer cumplir esta Ley, que se refiere al planeamiento y ejecución de las obras de abastecimiento en el país (Ley General de Agua Potable, 1953).	Artículo 16: Se prohíben las labores comprendidas en las zonas cercanas a fuentes de abastecimiento u otra parte del sistema, que perjudique la operación, distribución y condiciones físico- químicas del recurso (Ley General de Agua Potable, 1953).	Los monocultivos de piña en Siquirres generan residuos de plaguicidas, y se encuentran situados a tan sólo 20 m de las fuentes de abastecimiento.
Reglamento de las ASADAS	Surge de la necesidad de que las ASADAS cuenten con personería jurídica propia, por lo que se requiere dotarlas de los instrumentos legales, técnicos, administrativos, financieros, sociales y tarifarios, así como	Artículo 5. Los estudios necesarios para proyectos de mejoras, ampliaciones o modernización de los sistemas delegados podrán ser realizados por ASADAS con base en la normativa e instrumentos definidos por el AyA y con el	Es necesario valorar el rol de las ASADAS y su potestad a la hora de implementar una nueva técnica de tratamiento de aguas que han sido contaminadas por plaguicidas, con tal de volverlas aptas para el uso y el consumo humano.

Normativa	Generalidades	Artículos importantes	Importancia en caso de Siquirres
	brindarles asesoría técnica administrativa (La Gaceta, 2012).	respaldo técnico de un profesional responsable (La Gaceta, 2012). Artículo 16. ASADAS deberán tener como únicos fines: la construcción, administración, operación, mantenimiento y desarrollo de los sistemas de acueductos y alcantarillados delegados por AyA (La Gaceta, 2012).	

Fuente: Elaboración Propia, 2015.

En la tabla 1 se puede observar que la legislación costarricense, ya sea a través de leyes o reglamentos, está directamente relacionada con la regulación del recurso hídrico; tanto a nivel nacional, como a nivel local. Además, este marco jurídico debe funcionar como base previa a cualquier actividad que vaya a incidir en la seguridad de dicho recurso y como indicador de la calidad de vida de las comunidades.

Referente al párrafo anterior, este estudio ligado a otros más ha evidenciado la afectación del agua potable en Luisiana, El Cairo y demás poblados, en el cantón de Siquirres. El AyA posee su propia ley, bajo la cual se deben registrar sus actividades de suministro, dentro de las cuales se subraya el deber de ayudar a las ASADAS a lograr la mayor cantidad de cobertura posible. Por lo tanto, en la situación de Siquirres, el punto de partida sería que las ASADAS y el AyA trabajen en conjunto para propiciar una solución que tome en cuenta las pautas de dicho Instituto, así como las necesidades específicas de los acueductos rurales en cuestión.

De igual forma, el Reglamento para la Calidad de Agua Potable 38924-S, es una guía imprescindible para conocer el nivel de control que se debe aplicar a la problemática y sus parámetros relacionados. (Ver Anexo 1)

En este reglamento se establecen los límites máximos permisibles de parámetros físicos, químicos y microbiológicos; para que el agua potable garantice la salud de la población: 0,1 $\mu\text{g/L}$ para plaguicidas individuales y 0,5 $\mu\text{g/L}$ para la sumatoria de plaguicidas (Reglamento para la calidad del Agua Potable No. 38924-S, 2018).

Para el acatamiento de las disposiciones de este Reglamento, se decretó un Transitorio, en el cual se establece: “El ente operador que cuente con reportes de análisis para los N2 y N3 emitidos hasta con un año antes de la publicación del presente reglamento y estos cumplen con los Valores Máximos Admisibles, dichos análisis constituirán la línea base. En caso de que no se cuente con la definición de la línea base, el ente operador debe realizar los análisis correspondientes en un plazo de seis meses a partir de la publicación del presente decreto.”

A partir de la legislación previamente mencionada, y con tal de que se cumplan sus estatutos de forma íntegra, en el siguiente apartado se presenta una revisión bibliográfica de los posibles métodos capaces de remover sustancias químicas del agua, tales como los plaguicidas.

5.3 Técnicas para la remoción de plaguicidas en agua de consumo humano.

Las técnicas más comunes para la remoción de residuos de plaguicidas en agua son: carbón activado, ósmosis inversa y filtración por ozono.

5.3.1 Carbón Activado.

El carbón activado es un sólido que tiene dos propiedades que lo han hecho muy funcional en el tratamiento de aguas. La primera consiste en que atrapa todo tipo de contaminantes orgánicos en sus espacios porosos, con una alta eficiencia tal que puede dejar un agua prácticamente libre de estos compuestos. La segunda, es que elimina el cloro libre residual que no ha reaccionado después de que dicho compuesto haya realizado una acción desinfectante (U. Sevilla, s.f.).

En el tratamiento de agua, el carbón activado es utilizado para la remoción de concentraciones residuales de agentes oxidantes como cloro y ozono; y de los derivados cancerígenos, trihalometanos, originados en estos tratamientos. El carbón activo actúa adsorbiendo estas sustancias o catalizando su paso a formas más reducidas e inofensivas. Algunas aplicaciones específicas del CA son: eliminación de impurezas que causan color, olor y sabor en agua potable (mejora de las propiedades organolépticas en el agua); tratamiento de aguas residuales, tratamiento de emisiones atmosféricas; purificación de aire y gases (U. Sevilla, s.f.).

Para determinar la capacidad de adsorción del carbón activado, se establecieron las Constantes de Freundlich, K_f y $1/n$ (...), las cuales se determinan con la ayuda de una isoterma de adsorción, una curva que relaciona la concentración de un soluto en la superficie de un adsorbente con la concentración del soluto en un líquido (Universidad Técnica Delft,

2017). K_f y $1/n$ son las constantes para un adsorbato y un adsorbente, dados a una temperatura específica (Ghazi, et al., 2013). Para interpretar los valores de K_f y $1/n$, se toma en cuenta lo siguiente:

- Entre más alto es el valor de K_f , el compuesto tiene mayor capacidad de ser adsorbido.
- $1/n$ es una función de la fuerza del material adsorbente utilizado.
- $1/n > 1$: el coeficiente de adsorción se eleva con el aumento de la concentración de la solución.
- $1/n < 1$: K_f disminuye con la concentración (Ghazi, et al., 2013).

La realidad de las plantas potabilizadoras de los países “desarrollados” y las de países “en desarrollo”, es que, en los primeros, el carbón activado se aplica en casi todas. En los segundos, se aplica solamente cuando existen problemas de olor, sabor o contaminación. En los países desarrollados, el uso del carbón activado es muy común en los procesos de potabilización, debido a la necesidad de eliminar la presencia de contaminantes orgánicos sintéticos en la mayoría de las fuentes de agua en los últimos años. (U. Sevilla, s.f.).

Algunos ejemplos de tratamiento de agua que refuerzan la utilización del carbón activado se mencionan a continuación:

- En Valencia, España, en la planta potabilizadora de Ull de Bou y Falconera; se aprueba una inversión, en setiembre del 2015, para agregarle a su sistema actual una planta de filtración con carbón activo para eliminar plaguicidas (Tecnoaqua, 2015).
- Un diario de Barcelona, España, llamado La Vanguardia; publicó una noticia en junio del 2018. Donde se alerta a la población del municipio de Móra la Nova a que no consuma agua del grifo, a menos que se disponga de un filtro de carbón activado en el hogar, ya que se han detectado rastros de plaguicidas en el agua. La solución que da la alcaldía es aumentar los filtros de carbón activado de los puntos de abastecimiento ya que detectar el origen de la filtración de estos agroquímicos es complicado. Se dice que importarán de Bélgica dos unidades portátiles de filtrado de carbón que se instalarán en el pozo, para reducir las trazas del plaguicida y restablecer el abastecimiento de agua de grifo, dicha operación se cree que no tardará más de 10

días. Mientras tanto se repartía agua por medio de cisterna y botellas (La Vanguardia, 2018).

5.3.2 Ósmosis Inversa.

El principio de la osmosis inversa se logra mediante una membrana semipermeable: el agua pasa, permeándose, y los contaminantes quedan en el agua que no pasó, concentrados. Las membranas para osmosis inversa son bastante delicadas y requieren de la eliminación de cloro, además solo operan con agua a temperatura ambiente y de ser posibles aguas de baja dureza. Por ello se instalan casi siempre con una filtración previa con carbón activado. (Etienne, 2009).

En países petroleros semidesérticos y en islas del Caribe, toda el agua de sus ciudades es agua tomada del mar que ha pasado por sistemas de osmosis inversa y, puesto que el agua producida es prácticamente pura, la hace extremadamente corrosiva. En el caso de sistemas de osmosis inversa es más práctico el dimensionarlos solamente y no tratar de diseñarlos totalmente (Etienne, 2009).

Este sistema de purificación tiene la ventaja de que no produce ni utiliza productos nocivos para el ambiente durante su proceso. Además, requiere de una cantidad mínima de energía. Elimina los minerales disueltos y otros contaminantes que generan olores desagradables, mal gusto o colores inusuales en el agua. Otra ventaja es que, gracias a su diseño modular, el mantenimiento y la expansión de la planta resultan sencillos (Hidro Salud, 2014).

5.3.3 Filtración por ozono.

La ozonización es considerablemente utilizada en el tratamiento de las aguas, tanto potables como residuales. Permite la eliminación de compuestos tanto orgánicos como inorgánicos; reduce el TOC (carbono orgánico total), olor, color, sabor y turbidez de las aguas, así como compuestos refractarios (sustancias tóxicas y compuestos farmacéuticos). No obstante, es necesario que el ozono se genere “in situ” (mediante “descargas eléctricas silenciosas”) y su

costo inicial es elevado, es un potente desinfectante debido a su alta reactividad y poder de reducción (Remtavares, 2008).

El ozono es un oxidante fuerte, capaz de reaccionar sobre muchos compuestos inorgánicos y orgánicos. Las reacciones con ozono se pueden producir por dos mecanismos: las reacciones directas son reacciones que son muy selectivas, atacando a dobles enlaces y algunos grupos funcionales; y las reacciones indirectas son consecuencia de la acción de los radicales hidroxilos resultantes de la descomposición del ozono en el agua (Remtavares, 2008).

El método más considerablemente utilizado para la generación de ozono (in situ) para el tratamiento de aguas son las descargas en corona, o también conocido como “descargas eléctricas silenciosas”. Consiste en pasar oxígeno en forma gaseosa a través de dos electrodos separados por un dieléctrico y un hueco de descargas. Se aplica un voltaje a los electrodos, causando que un electrón fluya a través del hueco de descargas. Esos electrones proporcionan la energía para disociar las moléculas de oxígeno, produciéndose así la formación de ozono (Remtavares, 2008).

Algunas aplicaciones de la ozonización en el tratamiento de aguas son las siguientes. En el caso de las aguas potables, el ozono es típicamente empleado en una pre-desinfección para el control de algas e inactivación de bacterias y virus, y como pre-oxidación y/o oxidación intermedia de la materia orgánica e inorgánica para eliminación de compuestos que proporcionan sabor, olor y color al agua. Además, es utilizado para la eliminación de la turbidez y de iones metálicos; reduce los niveles de trihalometanos (THM) y precursores orgánicos relacionados. La ozonización también es empleada para la eliminación de los contaminantes emergentes, como por ejemplo productos farmacéuticos y de uso personal (Remtavares, 2008).

5.3.4 Otras técnicas de remoción.

Se rescatan así mismo los siguientes métodos de tratamiento para eliminar plaguicidas en agua.

Fotocatálisis Heterogénea: Es una tecnología catalítica de oxidación avanzada y eficiente en el tratamiento de sustancias difícilmente biodegradables y altamente refractarias. Ha comprobado ser exitosa en la degradación de concentraciones moderadas de contaminantes orgánicos. Es una técnica específicamente adecuada en la destrucción de plaguicidas, porque se trata de soluciones multi-componentes relativamente diluidas y en pequeños volúmenes que pueden recircularse hasta conseguir una mineralización completa del carbono orgánico (Escudero, 2015).

Hidrólisis química: La hidrólisis química de los plaguicidas está relacionada con el pH y potencia el efecto de otros procesos de transformación, debido a que los metabolitos de la hidrólisis pueden ser más fotosensibles o menos tóxicos para los microorganismos que los compuestos parentales. En el caso de algunos plaguicidas organofosforados, una hidrólisis inicial conduce a la formación de p-nitrofenoles, los cuales son fácilmente degradados a hidroquinonas por bacterias como *Pseudomona putida*. Por lo tanto, estos productos de degradación representan una menor toxicidad para los organismos acuáticos (Narváez, Palacio, Molina, 2012).

Métodos biológicos: Los métodos de descontaminación biológicos se basan en el uso de diferentes organismos (plantas, levaduras, hongos, bacterias, etc.) para la degradación de los contaminantes orgánicos. La actividad biológica altera la estructura molecular del contaminante y el grado de alteración determina si se ha producido biotransformación o mineralización. La efectividad de esta metodología depende de factores como: tipos y concentraciones de los contaminantes y microorganismos, niveles de nutrientes, aireación, temperatura, presencia de inhibidores, biodisponibilidad del contaminante, características del suelo receptor). Este tipo de tratamiento puede ser muy efectivo en la eliminación de compuestos orgánicos tóxicos y biodegradables en suelos y aguas residuales (Rojas Rodríguez, s.f.).

5.4 La potabilización en Costa Rica.

Para proponer un sistema de remoción que sirva de base para la problemática del cantón de Siquirres, es necesario conocer los gestores de recurso hídrico para uso y consumo humano que existen en Costa Rica.

El sistema público de distribución de agua de este país está formado por el AyA en su carácter de rector del agua potable y del alcantarillado sanitario y a su vez operador de sistemas. Así mismo se encuentran los otros operadores de sistemas: las municipalidades, la ESPH S.A., las ASADAS y algunas organizaciones privadas menores que operan acueductos o sistemas individuales (Espinoza, Morera, Mora, Torres, 2004). A continuación, se describen las funciones de cada gestor:

- **Instituto Costarricense de Acueductos y Alcantarillados (AyA):** Dirigir y fijar políticas, establecer y aplicar normas, realizar y promover el planeamiento, financiamiento y desarrollo y resolver todo lo relacionado con el suministro de agua potable, recolección y evacuación de aguas negras y residuos industriales líquidos, y los aspectos normativos de los sistemas de alcantarillado pluvial.
- **Municipalidades:** Estas tienen a su cargo la administración plena de los sistemas de abastecimiento de agua potable que tradicionalmente han tenido (Espinoza, et al., 2004).
- **Empresa de Servicios Públicos de Heredia S.A. (ESPH):** Es una sociedad anónima en donde se incorporan de manera voluntaria las corporaciones municipales de la región de Heredia con el fin de satisfacer las necesidades de agua potable y asumir la conservación, administración y explotación racional de los recursos hídricos en la región de Heredia (Espinoza, et al., 2004).
- **Comités administradores de acueductos rurales (CAAR's) y asociaciones administradoras de acueductos y alcantarillados (ASADAS):** Los CAAR's han sido las organizaciones locales que se iniciaron en la administración comunitaria de acueductos rurales amparados y tutelados por el AyA. Las ASADAS tienen como fin administrar, operar y mantener en buenas condiciones el acueducto y el alcantarillado

sanitario (cuando exista), de acuerdo a las normas y políticas que al respecto emita el AyA (Espinoza, et al., 2004).

- **Organizaciones o empresas privadas (operadores privados):** El servicio de suministro de agua potable puede ser brindado por particulares de acuerdo al artículo 5 de la Ley de la Autoridad Reguladora de los Servicios Públicos, ARESEP, lo que establece la posibilidad de que prestatarios privados brinden estos servicios regulados por la ley (Espinoza, et al., 2004).

Ahora, en el país se está afrontando un aumento en el deterioro de la calidad del agua superficial cruda en las cuencas que abastecen las plantas potabilizadoras, causada por prácticas agropecuarias inapropiadas y por un desarrollo urbano mal planificado, que ya empieza a afectar la oferta de agua, en las partes altas del área metropolitana. Con respecto a esta situación cada uno de los gestores hídricos debe asumir un rol colaborativo (Espinoza, et al., 2004).

El AyA, debe comprometerse a cumplir su rol de rectoría del Estado en agua potable y saneamiento y la operación de los sistemas. El sector de agua y saneamiento debe organizarse de tal forma que las municipalidades puedan cumplir con la titularidad del servicio de agua potable y alcantarillado sanitario. Así mismo, se deben buscar mecanismos para dar autosuficiencia operativa y administrativa a los CAARs y ASADAS (Espinoza, et al., 2004).

Por otro lado, es importante también conocer los métodos de tratamiento de agua que se suelen aplicar en Costa Rica. Se aplican métodos convencionales de tratamiento en plantas potabilizadoras, por medio de diversos tipos de filtración. Uno de ellos es la filtración rápida y es utilizado con más frecuencia, ya que permite tratar un mayor volumen de líquido en un menor tiempo. En este caso, el agua fluye a través de rejillas para eliminar la materia gruesa; luego se lleva a tanques de coagulación-floculación en donde se le suministran coagulantes y floculantes. Posteriormente se envía a los sedimentadores y luego a filtros rápidos, para finalizar en los tanques de distribución, en donde se le aplica la cloración. Así mismo, se tiene la filtración lenta, donde no hace uso de ningún reactivo químico. La potabilización se

realiza por medio de sedimentadores y se desinfecta mediante la aplicación de cloro (Red Iberoamericana de Potabilización y Depuración del Agua, s.f.).

En general, los acueductos pequeños no cuentan con los recursos económicos para instalar sistemas de tratamiento de aguas crudas (Contraloría General de la República, 2013). Este es un punto importante que considerar en el caso de Siquirres, ya que se trata de una zona rural que requiere un nuevo sistema de potabilización. Generalmente los sistemas se reducen a separación de sólidos gruesos, sedimentación por gravedad y filtración mediante filtros de arena. Sin embargo, en este lugar tampoco cuentan con los recursos técnicos para brindar un control permanente de la eficiencia de los procesos de tratamiento y desinfección (Red Iberoamericana de Potabilización y Depuración del Agua, s.f.).

6. Metodología y técnicas aplicadas.

La investigación se inició por medio de un proceso descriptivo y cualitativo. Luego, se aplicó una investigación exploratoria de fuentes primarias y secundarias. Finalmente se empleó la metodología experimental y cuantitativa en el laboratorio junto con el análisis de datos.

Área de estudio.

El objeto de estudio se muestra en la figura 2, en donde se observa la ubicación de Luisiana y El Cairo, así como la proximidad de las piñeras con respecto a las zonas de captación de las ASADAS y el área del acuífero. Estas ASADAS dejaron de utilizar el agua de estas fuentes desde hace varios años. La ubicación de estas fuentes contaminadas se encuentra cerca de la Ruta 32. (Ver Anexo 6)

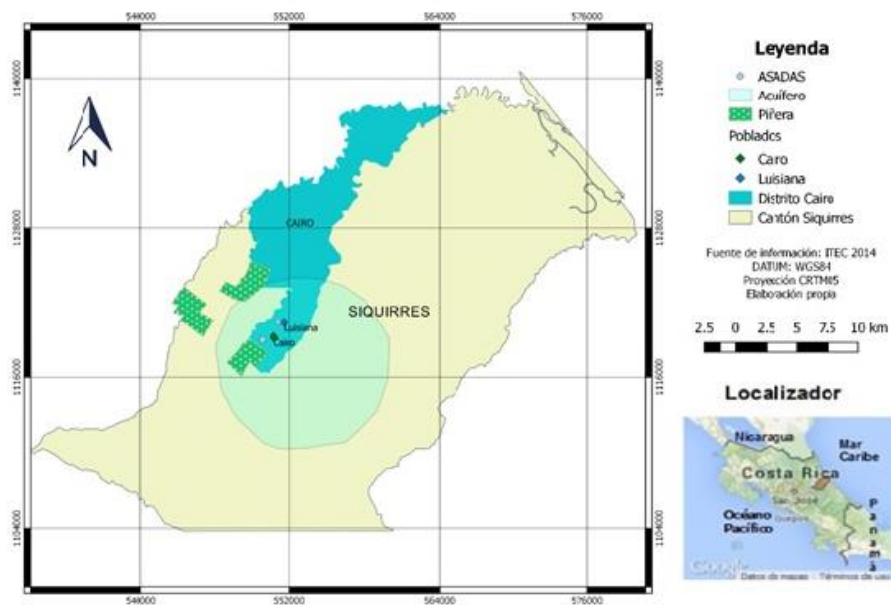


Figura 2. Localización geográfica de ASADAS y poblados en estudio.

Fuente: Elaboración propia, 2015.

El estudio contempló 3 fases, las cuales responden a cada uno de los 3 objetivos específicos. Se presentan a continuación.

6.1 Primera Fase: Diagnóstico del área de estudio para conocer la problemática social y ambiental de Luisiana y El Cairo.

La línea metodológica de esta fase consistió en un estudio de la interacción entre los distritos de Luisiana y El Cairo con su recurso hídrico. Se basó en la contaminación de fuentes de agua subterránea que se ha dado a raíz de la actividad piñera. Para lograrlo, se realizaron 2 consultas abiertas a las ASADAS; un estudio de la situación actual con base en fuentes primarias y secundarias; análisis previos; y varios muestreos de agua en las áreas afectadas. Cada uno de estos apartados se muestra a continuación con más detalle.

6.1.1 Consulta a las ASADAS de Luisiana y El Cairo.

Se realizó una visita los días 2 y 3 de setiembre del 2015 a la ASADA del Cairo y a la ASADA de Luisiana, con tal de presentar el tema del proyecto a la Junta Directiva de cada una, conocer su visión frente a la problemática, así como sus preocupaciones y propuestas al respecto de esta.

Así mismo se planteó la idea de realizar la consulta pública en ambos poblados. Sin embargo, debido a que se estaba conformando en ese momento una nueva ASADA integrada por los representantes de Luisiana, El Cairo, La Francia y El Peje. Se consideró que aplicar un cuestionario a la población podría generar confusión. Por lo tanto, el cuestionario se dirigió únicamente a la Junta Directiva de las ASADAS de Luisiana y El Cairo.

6.1.2 Análisis de resultados de la consulta a las ASADAS.

A partir de las grabaciones realizadas en las reuniones con la junta directiva de las ASADAS de Luisiana y El Cairo, se procedió a comparar la información brindada por cada una. Esto se realizó por medio de una tabla comparativa incluyendo los temas planteados en el cuestionario que se pretendía aplicar en la consulta pública (Anexo 2).

6.1.3 Revisión de fuentes primarias y secundarias.

Se realizó una revisión de los resultados de análisis generados por el LAREP desde el año 2003 hasta el 2015, lapso en el que se analizó la concentración de bromacil y otros plaguicidas en muestras de agua del área de Siquirres. Los resultados fueron facilitados por el mismo laboratorio. Con la ayuda de documentos como El Estado de la Nación e información brindada por la Contraloría General de la República, se pudieron comparar los resultados encontrados por otros laboratorios que realizaron análisis como el Laboratorio Nacional de Aguas del AyA y Ministerio de Salud.

Asimismo, se consultó el Informe sobre el Proyecto Integrado para el Distrito El Cairo de Siquirres (ASADAS El Cairo, Luisiana, La Francia, El Peje, 2014), brindado en la visita a las ASADAS del Cairo y de Luisiana, para conocer acerca del objetivo, beneficios, generalidades y avance del Proyecto.

Por otro lado, se revisó el Estudio Hidrogeológico de SENARA (2011); para conocer la visión de cara a la problemática, del ente que se encarga de la investigación y preservación de mantos acuíferos en el país, así como una estimación de las concentraciones de plaguicidas que se podrían esperar en el futuro.

6.1.4 Muestreo de algunas fuentes de agua.

Se tomaron muestras de agua en varias fuentes, siguiendo los lineamientos a continuación:

- **Preparación de equipo de muestreo:** Un día antes se procedió a preparar 2 botellas de vidrio de 1 L por punto de muestreo. En total fueron 10 botellas para contener el agua muestreada (2 extras por cualquier eventualidad) y dos botellas de 4 L de más. Se preparó el kit de muestreo en conjunto con 2 hieleras.
- **Recolección:** El día 8 de octubre del 2015 se realizó una visita a diferentes poblados del cantón de Siquirres, específicamente Milano y El Peje, donde se realizó un muestreo puntual en los siguientes sitios: Pozo del AyA abandonado en el centro de la comunidad de Milano, agua del tubo de la Escuela Bella Vista, agua del tubo de la

Clínica Médica de la comunidad de El Peje y agua del tubo proveniente de pozo en propiedad privada en Milano. (Anexo 7)

- **Preservación:** Las muestras se preservaron en una hielera con hielo y se transportaron el mismo día al laboratorio. Con tal de prevenir los cambios físico-químicos de las muestras, estas se preservaron en cámaras para mantenerlas a una temperatura adecuada.
- **Codificación:** Una vez envasada, la muestra se identificó con etiquetas adhesivas y la siguiente información: número de muestra (código), fecha y hora de muestreo.

6.1.5 Análisis químico.

Para el análisis de las muestras tomadas, se llevó a cabo el método utilizado en el LAREP: Determinación de plaguicidas en muestras de agua superficial mediante extracción con fase sólida y cromatografía de gases con detector de masas (GC/MS). (Anexo 3)

La preparación de la muestra se llevó a cabo mediante la técnica de extracción con fase sólida (SPE, por sus siglas en inglés). La técnica consiste en hacer fluir la muestra, por medio de un gradiente de presión, a través de un cartucho Isolute ENV+ (200 mg/6 mL), donde quedan adheridos los plaguicidas. Una vez seco el cartucho, se eluyó con acetato de etilo y se siguió con la concentración; el extracto se concentró con corriente de nitrógeno y se cambió el solvente a isoctano para ser analizado mediante cromatografía de gases con detector de masas y con cromatografía líquida con detector de arreglo de diodos. Bajo las condiciones cromatográficas y los estándares usados, el ámbito de aplicación fue de 0,1 a 5 µg/L (IRET, 2015b).

6.2 Segunda Fase: Evaluación de las diferentes posibilidades de métodos de tratamiento disponibles para la remoción de bromacil.

6.2.1 Búsqueda de criterios en literatura.

Se realizó una búsqueda bibliográfica para conocer el funcionamiento de las diferentes técnicas y así realizar la elección del método adecuado de remoción. Se buscó información en fuentes secundarias en internet, artículos científicos y libros; con tal de verificar aspectos como la eficiencia del sistema, el mantenimiento, el tiempo de remoción, los costos económicos, la disponibilidad de la tecnología en el país, la efectividad, el mantenimiento, y el tiempo y capacidad de remoción.

6.2.2 Consulta a expertos.

Se consultó al M.Sc. Roy Pérez, al consultor hidráulico Jonathan Cubero del AyA, a la asesora técnica de Continex Eugenia Venegas, y otros profesionales con formaciones afines al tema, por medio de reuniones cortas y grabaciones, así como de comunicación por correo electrónico para aumentar el conocimiento y los puntos de vista sobre el tema.

6.3 Tercera Fase: Realización de la prueba de remoción elegida a nivel de laboratorio: Carbón Activado.

Se puso en práctica una serie de experimentos a nivel de laboratorio, para comprobar la remoción de plaguicidas en agua con concentraciones mayores a la permitida ($0,1 \mu\text{g/L}$); esto mediante dos sistemas de tratamiento con carbón activado. Los plaguicidas que se escogieron fueron bromacil, diurón, metalaxil y hexazinona. Estos fueron detectados en el sistema de potabilización de agua en los distritos de El Cairo, Luisiana y Milano (de la Cruz *et al.* 2017). El procedimiento se llevó a cabo en el LAREP y en el Laboratorio de Docencia de la Escuela de Ciencias Ambientales, utilizando soluciones acuosas con los 4 plaguicidas mencionados.

De ahí que, al aplicar la técnica con otros plaguicidas que han contaminado cuerpos de agua en la misma zona bajo condiciones climáticas similares, es posible ampliar y potenciar el rango de resultados en la investigación. Asimismo, permite comparar los datos obtenidos de

cada plaguicida, de acuerdo con sus características específicas y, finalmente, medir y estudiar el efecto de adsorción que posee el carbón activado sobre cada uno.

El experimento se dividió en dos secciones: el modelo estacionario y el modelo de flujo constante. Con el modelo estacionario se pretendió definir la capacidad de adsorción del carbón activado con concentraciones específicas de solución acuosa con plaguicidas para la remoción de estos. Para esto, se aplicaron distintas cantidades de CA (Zahoor 2013).

Los resultados del primer experimento se utilizaron para determinar las constantes K_f y $1/n$ de la ecuación de Freundlich (ver tabla 2), las cuales definen la capacidad de adsorción del carbón activado. En la base de datos de propiedades de pesticidas PPBD (Pesticide Properties Database, 2017) existen valores establecidos para estas constantes, los cuales se utilizaron como referencia. Cabe destacar que, en el caso de la hexazinona, no se presentan datos de K_f ni de $1/n$ en la base de datos, sin embargo, para el experimento final se utilizaron los valores encontrados en la prueba preliminar.

Con base en ella, se establecieron las condiciones para realizar el experimento de flujo constante, el cual se realizó con CA granular, de 2 diferentes granulometrías.

Tabla 2. Características fisicoquímicas de los plaguicidas utilizados en ambos experimentos.

Propiedades fisicoquímicas	Bromacil	Diurón	Hexazinona	Metalaxil
N° CAS	314-40-9	314-40-9	51235-04-2	57837-19-1
Fórmula química	C ₉ H ₁₃ BrN ₂ O ₂	C ₉ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O	C ₁₂ H ₂₀ N ₄ O ₂	C ₁₅ H ₂₁ NO ₄
Peso molecular	261,12	233,10	252,36	279,33
Tipo de plaguicida	Herbicida	Herbicida	Herbicida	Fungicida
Clasificación	Derivado del Uracilo	Derivado de la Urea	Triazina	Fenilamida
Uso	Agrícola y urbano	Agrícola, urbano e industrial	Agrícola, urbano e industrial	Agrícola y ornamental
Solubilidad en agua (mg/L a 20°C)	815	36,4	33 000	8 400
Hidrólisis DT50 con pH 7 (días)	Estable (entre pH 5-7)	Estable (pH 4-9)	56 (persistente moderado)	106 (persistente) **
Fotólisis DT50 con pH 7(días)	Estable (en todos los pHs)	43 (estable)	56 (estable)	Estable
Freundlich (K_f): factor de capacidad	2,9	17,95	-	2,49
Freundlich (1/n): parámetro de intensidad	0,917	0,89	-	0,98
Coefficiente de partición octanol-agua log (pH 7, 20°C)	1,88 (bajo)	2,87 (moderado)	1,17 (bajo)	1,75 (bajo)

Fuente: Elaboración propia basada en *Pesticide Properties Database, 2017*.

* DT50: Tasa de degradación de plaguicidas o semidesintegración

** Valores típicos de hidrólisis DT50 con pH 7 (días), según la variación del pH: pH 1: 200, pH 9: 115, pH 10: 12.

6.3.1 Modelo estacionario.

❖ Equipo y materiales utilizados.

- Agitador Orbital Shaker con control de temperatura (30±2° C±2).
- Agua UV (agua purificada con luz UV y sin microorganismos) y Agua Milli-Q (Agua ultra pura, con grado de laboratorio que ha sido filtrada y purificada por ósmosis inversa).
- Balanza analítica, espátula y recipiente pequeño de plástico para pesar el CA.

- Carbón Activado, Merck, tamaño de partícula de 0,3-0,5 mm, molaridad de 12,01 g/mol, punto de fusión de 3550 °C y densidad de 2 g/cm³.
- Centrífuga Beckman Model TJ-6.
- Cromatógrafo líquido con detector de espectrómetro de masas (LC-MSMS), XEVO TQ-S Micro (Waters).
- Estufa.
- Filtro hidrofílico de jeringa
- Frascos de vidrio de 100 mL.
- Pipetas de diferentes volúmenes.
- Plaguicidas: bromacil, mezcla de diurón, metalaxil y hexazinona.
- Probetas de vidrio.
- Tubos plásticos de 50 mL.
- Viales de inyección 1,5 mL.

❖ Descripción del procedimiento

Este modelo se llevó a cabo con el objetivo de determinar la capacidad de adsorción del carbón activado, previo a la implementación del modelo de flujo constante. Se agregaron diferentes cantidades de carbón activado en frascos de vidrio y a estos se les agregó una cantidad específica de soluciones acuosas de plaguicidas. Después de un tiempo determinado, se termina la concentración de los compuestos de interés en la solución, que permite determinar la prueba. Se realizó por separado con cada una de las siguientes soluciones:

- 45 mL de solución acuosa de bromacil (49,61 µg/mL).
- 45 mL de solución acuosa con una mezcla de diurón (12,58 µg/mL), metalaxil (50,1 µg/mL) y hexazinona (50,29 µg/mL).
-

❖ Pasos

1. Preparaciones de soluciones acuosas de plaguicidas: Se pesó una masa determinada de cada plaguicida para su dilución en un volumen conocido de agua UV.

2. Preparación del CA: Se realizó un lavado del CA con agua Mili-Ro y se dejó secar a 110°C durante 8 h en la estufa.
3. Se pesaron diferentes masas de CA en una balanza analítica: 10 mg, 20 mg y 30 mg. Para cada masa se realizaron 3 repeticiones y se depositaron en 9 frascos de vidrio.
4. De la solución acuosa preparada con bromacil, se vertieron 45 mL en cada uno de los 9 frascos, utilizando una probeta. En el caso de la mezcla, se vertieron 15 mL de solución de cada plaguicida, para un total de 45 mL por frasco.
5. Los frascos debidamente rotulados se colocaron en un agitador por 24 h a 200 rpm a una temperatura de $\pm 30^{\circ}$ C.
6. Se trasvasaron 40 mL de solución a tubos plásticos de 50 mL, los cuales fueron centrifugados durante 8 min para precipitar partículas suspendidas de CA (2500 rpm). Antes de trasvasar parte de la solución a un vial de inyección, se realizó una filtración de las muestras por un filtro hidrofílico de jeringa, i.
7. Las muestras y los tubos plásticos se guardaron en congelación a -20° C hasta su respectivo análisis.
8. La concentración de plaguicidas en las soluciones se determinó mediante cromatografía líquida con detector de masas (LC-MSMS).
9. La eficiencia de remoción del CA se determinó por medio de la siguiente fórmula:

$$E = \frac{C_o - C_f}{C_o} (100)$$

Donde,

E= Eficiencia de remoción (%).

Co= Concentración inicial (μ g/L).

Cf= Concentración final (μ g/L).

Se determinaron las constantes Kf y 1/n de la ecuación de Freundlich para establecer la masa de CA necesaria para el experimento de flujo constante. Esta última se despejó con la ecuación del Anexo 15.

6.3.2 Modelo de flujo constante.

❖ Equipo y Materiales utilizados.

- 3 botellas de vidrio ámbar de 4 L y 1 pecera de vidrio de 24 L para ambos experimentos.
- Agua UV.
- Balanza analítica, espátula y recipiente pequeño de plástico para pesar el CA.
- Bomba Pharmacia LKB Pump P-1.
- Carbón Activado de Continex (CA-2): (12x40); densidad de 0,46 g/mL; pH entre 6 y 8; cenizas de 12%; humedad al empacar 2%.
- Carbón Activado Merck (CA-1): 0,3 mm – 0,5 mm.
- Centrifuga Heraeus Sepatech.
- Columna de vidrio (1 cm de diámetro y 29,4 cm de altura).
- Cromatógrafo líquido con detector de arreglo de diodos (LC-PDA)
- Cromatógrafo Líquido UPLC y con detector de masas.
- Filtros hidrofílicos PVDF Acrodisc LC 13mm, de 0,2 µm. tipo filtro de jeringa Syringe Filter con 0,2 µm.
- Mangueras de teflón de 3 mm de diámetro.
- Plaguicidas: bromacil (2,50 µg/L), diurón (7,32 µg/L), metalaxil (4,45 µg/L) y hexazinona (17,93 µg/L).
- Tubos plásticos de 50 mL.

Viales, pipetas automáticas y probetas.

❖ Prueba con carbón activado: CA-1.

Este tipo de CA se caracteriza por poseer un tamaño de partículas muy pequeñas.

- Descripción del procedimiento

Este modelo es inverso al estacionario, ya que el flujo se encuentra en movimiento constante mientras pasa por el sistema. En un contenedor, se vertió mediante una bomba, una solución acuosa de mezcla de 4 plaguicidas (de concentración conocida). Esto se realizó con un flujo de 5 mL/min por medio de una columna que contenía una masa conocida de CA. Finalmente, la solución salió por el extremo superior de la columna y se depositó en un segundo contenedor. De este último se tomaron muestras cada cierto tiempo para determinar la concentración de los plaguicidas presentes en el agua (Ver Figura 3).

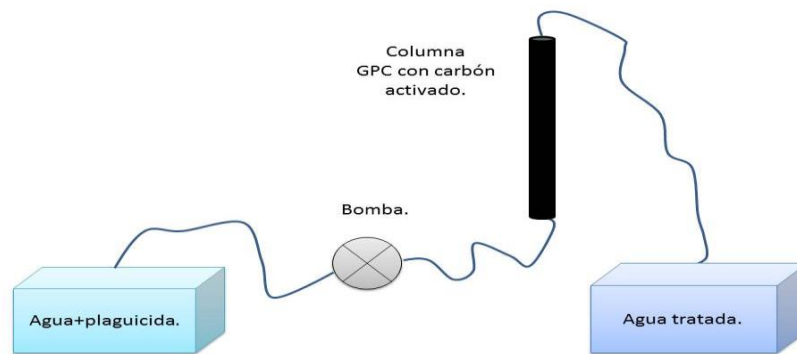


Figura 3. Sistema de remoción de flujo constante.

Fuente: Elaboración propia, 2017.

- Pasos

1. Preparación de solución acuosa con plaguicidas:

Se tomaron 4 alícuotas de las soluciones madre de cada plaguicida (Anexo 14), preparadas previamente en el laboratorio:

0,1 mL de bromacil; 0,3 mL de diurón; 0,15 mL de metalaxil y 0,7 mL de hexazinona. Estas alícuotas se mezclaron en un balón aforado de 10 mL y se disolvieron en agua UV.

2. Se realizó un lavado de CA con agua Mili-Ro y se colocó en un horno a 110°C durante 8 h. Posteriormente, se colocaron 3 gramos de CA en la columna de vidrio.
3. Se llenaron los 2 recipientes de vidrio ámbar, cada uno con 4 L de agua UV. Posteriormente, se doparon con 1 mL de la solución preparada en el paso 1.
4. Se puso la bomba en funcionamiento a un flujo de 5 mL/min, durante 26 h.
5. Se tomaron 3 muestras, cada una de 40 mL; una al inicio, otra a las 19 h y otra al final (26 h). Se colocaron en refrigeración.
6. Se etiquetó cada tubo con código y fecha de muestreo. Se filtraron con la ayuda de filtros hidrofílicos y con la intención de remover cualquier material particulada de CA en las muestras. Por último, se trasvasaron a viales de inyección de 1,5 mL y se llevaron a congelación.
7. Se concentraron las muestras con el objetivo de optimizar la detección y la cuantificación de estas. (Anexo 4)
8. Se realizó el análisis químico de residuos de plaguicidas en cada vial mediante la inyección en el LC-MSMS. (Anexo 3)
9. Se tabularon los resultados y con ellos se calculó la eficiencia de remoción del CA, por medio de la fórmula:

$$E = \frac{C_o - C_f}{C_o} (100)$$

❖ Prueba con Carbón Activado: CA-2.

Este tipo de CA se caracteriza por poseer partículas más gruesas.

Se siguió el mismo procedimiento que con el CA-1, con las siguientes modificaciones: un flujo de 2 - 5 mL/min; el volumen de la solución de plaguicidas fue de 12 L y la duración de la prueba fue de 6 días y la cantidad de carbón activado en la columna de vidrio fue de 0,5 g, esto con base en la fórmula de Freundlich y para buscar el punto de saturación del CA. Las muestras obtenidas de este experimento

fueron analizadas con el cromatógrafo líquido con detector de arreglo de diodos (LC-PDA).

Las concentraciones de plaguicidas en la mezcla utilizada en este experimento se encuentran en la tabla 3.

Tabla 3. Concentración de cada plaguicida utilizado en la mezcla.

Sustancia	Concentración esperada en solución madre (µg/L)
Bromacil	30,0
Diurón	30,5
Metalaxil	29,7
Hexazinona	30,7

Fuente: Elaboración propia, 2018.

Antes de iniciar el experimento, la columna se acondicionó con agua Milli Q, durante 24 h. Además, con tal de tener un control de las concentraciones de los plaguicidas, se tomaron 7 muestras de 10 mL a cada solución madre antes de iniciar el experimento. Luego de poner en marcha la bomba, se tomaron 7 muestras de 40 mL aproximadamente cada 24 h. Al terminarse el contenido de cada botella, se puso una botella nueva, hasta pasar 12 L de solución por el sistema.

6.3.3 Manejo de residuos generados por el experimento

Los residuos de plaguicidas generados durante los experimentos se almacenaron adecuadamente con los demás residuos especiales, siguiendo el Procedimiento de Gestión de Residuos del LAREP (PT-GR-005), para ser procesados a través de la Regencia Química de la UNA. (Anexo 5)

7. Presentación y análisis de resultados.

7.1 Primera Fase: Diagnóstico técnico-ambiental para la identificación de los niveles de contaminación originados por el plaguicida bromacil.

Un aspecto que se debe considerar importante y que puede agravar la contaminación originada por plaguicidas es la alta precipitación que se da en la zona de estudio, ya que fluctúa alrededor de los 3800 mm anuales. Esta condición favorece la movilidad del bromacil hacia aguas subterráneas, ya que el 45% de la precipitación anual se infiltra en zona aluvial, y un 23% en zona de cultivos (Arellano, et al., 2009).

Aunado a esto, en la zona existe una construcción de pozos por parte del AyA, de distintas empresas piñeras, bananeras, instituciones públicas, etc. Normalmente la profundidad promedio es de 40 m, las perforaciones, en general, se realizaron con 12 pulgadas de diámetro y se utilizaron tubos de PVC entre 6 y 8 pulgadas, además de rejillas del mismo diámetro. Datos del 2009 revelan que las fuentes de Luisiana y El Cairo se consideran descargas del acuífero superior, sus caudales medidos en enero de ese año en una fuente de El Cairo y en 6 de Luisiana arrojan un total de 23,6 L/s (Arellano, et al., 2009).

Además, se determinó que el acuífero, posee una vulnerabilidad de alta a extrema por sus características hidrogeológicas, incluyendo que existe una red de canales en las zonas de cultivo que potencian esa vulnerabilidad debido a que se pone en contacto directo con la superficie y con los plaguicidas que se utilicen sobre esta. Por estas razones es necesario que la piña esté a más de 250 m del área de captura de las nacientes, para proteger las fuentes de agua de la contaminación (Arellano, et al., 2009).

7.1.1 Visita de consulta a las ASADAS de Luisiana y El Cairo.

El día 20 de setiembre de 2015 se conformaría una nueva ASADA de cara a la actual construcción del nuevo acueducto de abastecimiento de los poblados de Luisiana, El Cairo, El Peje y La Francia. A partir del inicio del nuevo proyecto, se pretende realizar un proceso de limpieza de la naciente contaminada en La Francia y el AyA insiste en aplicar el método de carbón activado.



Figura 4. Visita a ASADA de Luisiana, 2015.

El servicio de repartición de agua por medio de camiones cisterna continuó hasta inicios del 2017 y fue contradictorio, ya que las ollas se lavaban con agua del tubo y se llenaban con agua de la cisterna, además de que esta agua se podía contaminar fácilmente cuando aún estaba en las aceras de las casas de habitación. Se conocen casos de enfermedad en seres humanos y en ganado, que aún no han sido ligados oficialmente por el Ministerio de Salud con la contaminación de agua. Se recalca la importancia de la implementación de buenas prácticas agrícolas, la ejecución del nuevo acueducto y el saneamiento de la fuente contaminada.

La ASADA de Luisiana argumenta que el 98% de la tubería data de 17 años aproximadamente, y mostraron interés en saber si el plaguicida se iba a adherir al tubo PVC, ya que para el nuevo acueducto sólo se realizaron acoples arriba y abajo; y hacia Peje va a pasar una nueva tubería. Los ingenieros aseguraron que la tubería aún estaba en buenas condiciones.



Figura 5. Reunión con miembros de ASADA de Luisiana.

7.1.2 Análisis de resultados de la consulta a las ASADAS.

Tabla 4. Diagnóstico socioambiental obtenido de la reunión con las ASADAS de Luisiana y El Cairo, 2015.

ASADA	Conocimiento de la problemática para ambas ASADAS	Percepción general de la calidad del agua	Disposición a una nueva alternativa	Propuestas
El Cairo	La percepción y la vivencia de la situación es la misma entre los representantes de ambas ASADAS. Sin embargo, en El Cairo hay un rol que se ejerce con mayor dirección, puesto que, es el centro de reunión entre ASADAS. Además, ciertos trabajadores	Debido a las posibilidades de contaminación de los envases que se colocan para ser llenados por los camiones cisterna, una parte de la comunidad decidió seguir tomando agua del tubo. El interés por ingerir agua de cisterna disminuye.	Existe una gran disposición debido a que aún en ese entonces ingerían agua del tubo.	Implementación de buenas prácticas desde la piñera. Insisten en prácticas de prevención antes que de mitigación.
Luisiana	argumentan que, en una de las piñeras, contrariamente a un compromiso asumido previamente, seguía aplicando el bromacil en las noches.	Existe la misma indisposición, ya que el camión cisterna y reparte agua solamente para beber y cocinar (no para bañarse).	Aproximadamente el 25% se abastece con agua del camión cisterna. Sí están abiertos a una alternativa, pero no consideran que los camiones cisterna sean una.	Muestreo directo en agua proveniente de las cisternas para evaluar su calidad. Reforestación y protección de manantiales.

Fuente: Elaboración Propia, 2015.

Con base en la tabla 4 es posible destacar dos factores importantes, que reafirman el interés de aplicar un método de saneamiento, para las fuentes de agua contaminadas. Primero, el hecho de que el servicio proporcionado por los camiones cisterna se percibe por los mismos habitantes como una alternativa ilusoria que ha retrasado la implementación de una alternativa efectiva. En segundo lugar, que los ciudadanos siempre han estado dispuestos a apoyar soluciones que aborden tanto un nuevo sistema de abastecimiento, como el saneamiento de la fuente de agua original contaminada, de manera paralela.

Es importante resaltar que el sistema de abastecimiento de agua potable de El Cairo funciona por gravedad y por bombeo. Este último, afecta a los vecinos cuando se presentan cortes del servicio de electricidad, ya que el bombeo opera con dicha energía. También se logró obtener información de poblados aledaños, una de las asociadas afirmó que en El Peje existen pozos artesanales contaminados con plaguicidas, producto de la actividad piñera en la zona. Además, comentó que esta localidad no contaba con acueducto, por esta razón ahora es parte de la nueva ASADA integrada El Cairo.

Asimismo, en la población de El Cairo, preferían tomar agua del mismo acueducto, presentándose comúnmente, dolores de estómago. Todo esto debido a la contaminación existente en el acueducto, y porque mucha de esta población decidió no usar el agua del camión cisterna, por razones diversas, entre estas: horario inconstante, contenedores para recibir el agua contaminados por orina de animales o lluvias, etc.

Otro de los aspectos mencionados en la consulta a la ASADA de El Cairo, es que existen sospechas de que las apariciones de cáncer en la población han aumentado en un 75 %. Igualmente aseveró que la ganadería se ha visto afectada con malformaciones en las crías y la mosca proveniente de la piña; impactando la economía de algunos finqueros. También agregaron que son uno de los distritos más pobres del país.

Por otro lado, se sostiene que la contaminación proviene del manto acuífero y no por escorrentía. Los vecinos, respaldados por la opinión de expertos, revelan que se necesitan 80 años para poder descontaminar el acuífero, esto se conseguiría, solo si se paralizan labores en el monocultivo de piña y el uso de plaguicidas como el bromacil.

Asimismo, la Junta Directiva del acueducto rural de El Cairo, confesó que las ASADAS, en su mayoría, pierden protagonismo, porque no se les involucra en las decisiones que el AyA toma. Cercioran de que dan permisos para instalación de industrias o proyectos hidroeléctricos, sin involucrarlas, y quienes sufren las consecuencias de escasez son los mismos acueductos rurales.

Después de un año, distintas comunidades se han abastecido con el nuevo acueducto integrado, sin embargo, las fuentes contaminadas no han recibido ningún tratamiento de limpieza, debido a la inversión económica que esto requiere. De igual manera, se realizan análisis de la calidad de agua periódicamente.

7.1.3 Proyecto Integrado para el distrito El Cairo de Siquirres.

Otro de los aspectos importantes a destacar a raíz de la consulta a las ASADAS, es la construcción del acueducto de El Cairo de Siquirres. Entre los enormes beneficios de la puesta en marcha de este acueducto, resaltan la valoración de la capacidad de las nacientes utilizadas por los sistemas con proyección de un nuevo sistema, y también la ampliación de cobertura del proyecto, incluyendo sitios al noroeste de El Cairo donde no había acceso al recurso (Presidencia de la República de Costa Rica, 2017).

Este acueducto representa un paso indispensable hacia el abastecimiento de agua potable de diversas comunidades. Sin embargo, la problemática de contaminación de la fuente original continúa siendo una realidad. En la tabla 5 se pueden ver las generalidades del acueducto.

Tabla 5. Aspectos generales sobre el Proyecto Integrado para el distrito El Cairo de Siquirres.

Objetivo	Beneficios	Generalidades	Principales obras
Integrar varias comunidades ubicadas al noreste del distrito de El Cairo, que presentan problemas con la calidad del suministro de agua, así como otros poblados que no contaban con un sistema de acueductos para el abastecimiento de agua potable.	<ul style="list-style-type: none"> -Mayor capacidad de almacenamiento y vida útil. -Mayor número de abonados, por consiguiente, tarifas más bajas reguladas por ARESEP. -Administración del acueducto, compartida, equitativa y mediante acuerdos con las comunidades. -Organización más sólida, ingresos mayores, inversiones planificadas; en función de planes operativos de la ASADA integrada. -Mayor cantidad de comunidades abastecidas con agua potable. -Mayor eficiencia en operación y mantenimiento. -Gestión integral, representación de cada comunidad en Junta Directiva y fiscalía. -Índices de salud más altos en la región y mayor equidad entre comunidades. 	<ul style="list-style-type: none"> -Agua potable en cantidad, calidad y continuidad a 7.100 habitantes de Luisiana, El Cairo y La Francia (cuentan actualmente con acueductos) y de El Peje, El Silencio, Bella Vista, Acasi, La Catalina, 3 y 4 Millas, Asentamiento Los Gavilanes y Seis Amigos (sin acueducto). -El agua captada es de tres nacientes ubicadas en La Alegría de Siquirres. -Se valora la posibilidad de perforar un pozo en una propiedad adquirida por la Municipalidad de Siquirres. 	<ul style="list-style-type: none"> 17.500 metros lineales de conducción entre nacientes y tanque. 64.500 metros de tubería de distribución entre tanque y comunidades. Construcción de pasos elevados, tanque de almacenamiento de 1.000 m³, tanque quiebragradiante de 10 m³, tanque de reunión de 10 m³ y mejoras al tanque de Luisiana. Instalación de válvulas y accesorios, 1066 previstas domiciliarias con sus hidrómetros.

Fuente: ASADAS El Cairo, Louisiana, La Francia, El Peje (2014).

7.1.4 Toma de muestras de agua en Siquirres.

Esta etapa se realizó con tal de poner en práctica los conocimientos relacionados al proceso de muestreo de agua. Las muestras fueron tomadas de diferentes pozos que se encontraban en desuso. No se encontraron concentraciones significativas de bromacil. Sin embargo, en la siguiente sección se presenta el análisis químico de otros muestreos realizados el mismo año (2015), en las fuentes que sí requieren saneamiento. (Ver Figura 6)



Figura 6. Toma de muestra en pozo abandonado del AyA.

7.1.5 Análisis químico de las muestras.

En la figura 7 se observan los viales de inyección con las muestras de agua contaminada para inyectar en el instrumento HPLC.

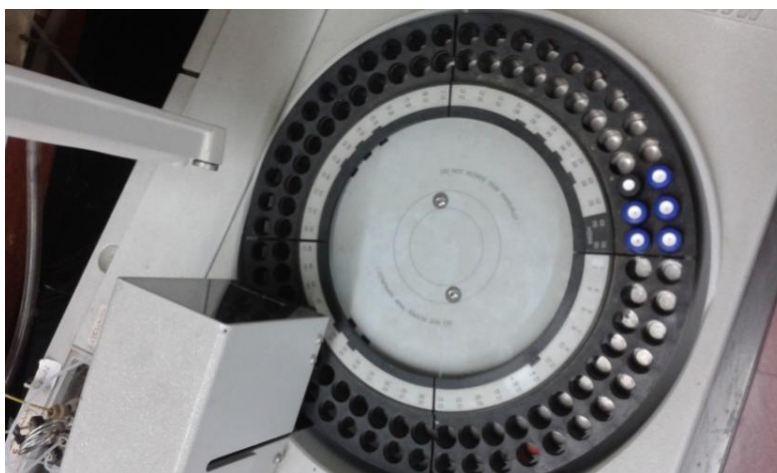


Figura 7. Automuestreador para inyección de muestras de agua en instrumento de HPLC con detector de arreglo de diodos.

La figura 8 presenta las concentraciones de diferentes plaguicidas encontrados en el 2014 en varias localidades del cantón de Siquirres y en la figura 9 se encuentran las concentraciones del 2015. Se puede observar que en ambos muestreos existen concentraciones de bromacil por encima del límite europeo de 0,1 µg/L, específicamente en Milano y El Cairo. Además, se detectó la presencia de hexazinona, metalaxil y diurón, entre otros.

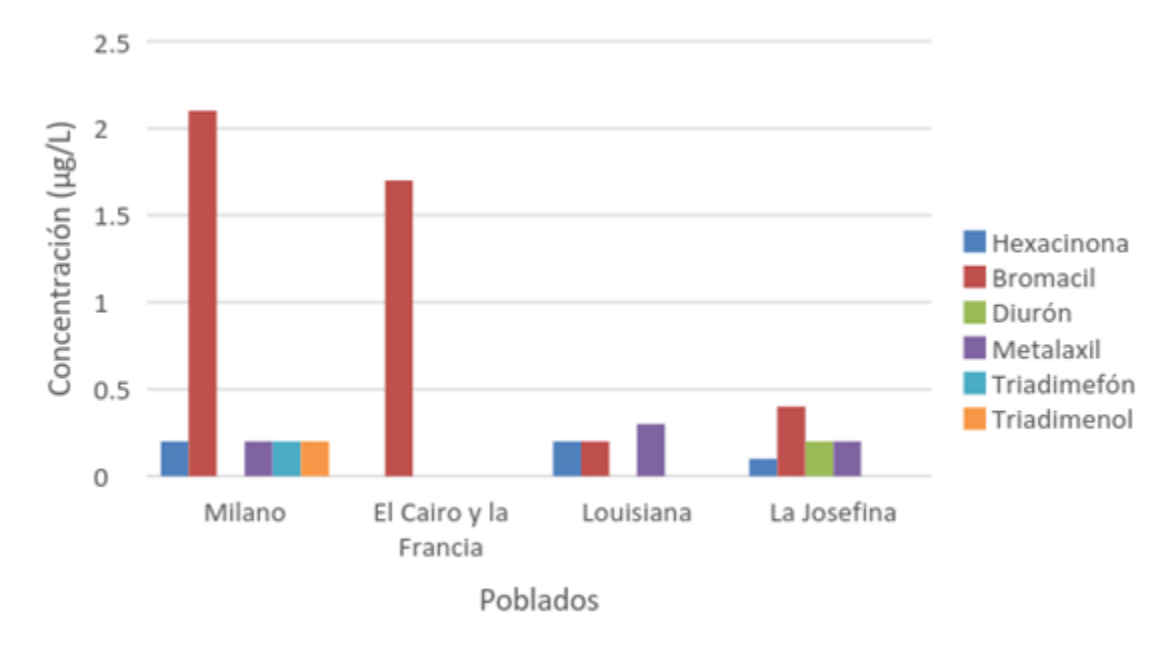


Figura 8. Residuos de plaguicidas detectados en el agua potable de algunos poblados de Siquirres, 2014.

Fuente: Elaboración Propia con base en muestreos analizados por el LAREP, 2014.

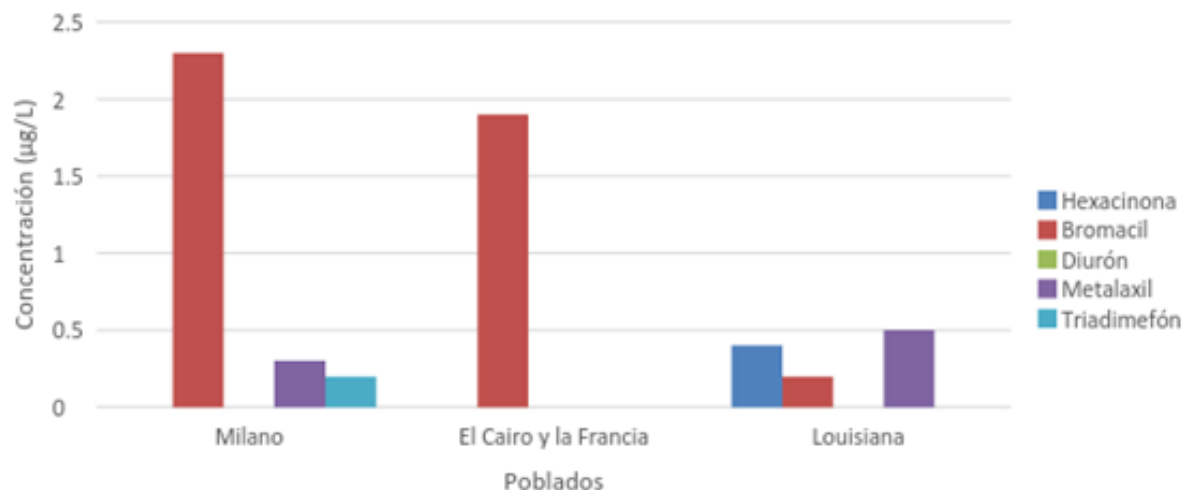


Figura 9. Residuos de plaguicidas detectados en el agua potable de algunos poblados de Siquirres, 2015.

Fuente: Elaboración Propia con base en muestreos analizados por el LAREP, 2015.

❖ ASADAS

Con base en la información brindada en la visita sobre el Proyecto Integrado para el distrito El Cairo de Siquirres, se rescata lo siguiente: el nuevo proyecto integrado aporta diversos beneficios. Entre ellos, se trata de un sistema de mayor capacidad de almacenamiento y mayor vida útil; habrá mayor cantidad de comunidades abastecidas con agua potable; existirá mayor eficiencia en los servicios de operación y mantenimiento debido a la existencia de más recursos para atender nuevos clientes; los índices de salud serían más altos en la región y habría mayor equidad reduciendo la desigualdad de las comunidades menos favorecidas y se mejorarán las tarifas por el servicio de agua potable en comparación a acueductos independientes. Sin embargo, en las ASADAS insisten en el saneamiento de las fuentes contaminadas lo antes posible (ASADAS El Cairo, Louisiana, La Francia, El Peje, 2014).

❖ SENARA

A partir del Estudio Hidrogeológico de SENARA (2011), se recomendó realizar un muestreo de suelos para análisis químico en la zona donde se identificó el bromacil, y como alternativa remover la capa superficial del suelo (primeros 20 cm) con tal de eliminarlo para

el desarrollo del cultivo de la piña. Esto apoyado en un control estricto en el manejo de los plaguicidas, con buenas prácticas ambientales, de la mano del departamento fitosanitario del Ministerio de Agricultura y Ganadería. Se recomienda que las medidas de mitigación sean propuestas por SETENA, el AyA, TAA, y SENARA. Además, se considera indispensable eliminar el uso y abuso de plaguicidas sobre el cultivo de piña en la zona de protección de las nacientes, mientras que en el resto de las áreas de alta vulnerabilidad mantener un estricto control en el manejo de los plaguicidas. Se debe continuar con muestreos periódicos.

7.2 Segunda Fase: Evaluación de las diferentes posibilidades de métodos de tratamiento disponibles para la remoción de bromacil.

7.2.1 Búsqueda de criterios en literatura.

Las técnicas descritas en la tabla 6, corresponden a varios métodos habituales de tratamientos de agua potable, para eliminar compuestos orgánicos como plaguicidas.

Tabla 6. Funcionamiento general de tecnologías a considerar.

Técnica	Funcionamiento General
Oxidación con dióxido de cloro	A partir de la cantidad y concentración de materia orgánica en el suelo, se calcula la cantidad mínima de dióxido de cloro necesario para realizar la oxidación in situ o ex situ. Puede tratar herbicidas como el diquat y paraquat (García Calvo, 1998).
Oxidación con peróxido de hidrogeno	Gracias a su potencial de oxidación, es capaz de oxidar compuestos de cadena lineal acortando la cadena del compuesto y generando CO ₂ y H ₂ O (García Calvo, 1998).
Fotólisis	Se trata de la ruptura de un enlace químico en presencia de radiación ultravioleta. Muchos compuestos orgánicos considerados residuos tóxicos absorben energía ultravioleta y pueden ser susceptibles a este tipo de tratamiento (García Calvo, 1998).
Oxidación – Luz UV	La combinación de ozono y luz ultravioleta puede adoptarse con oxidantes como el peróxido de hidrógeno. De esta manera los compuestos halogenados pueden degradarse a formas orgánicas no tóxicas (García Calvo, 1998).
Extracción con fluidos supercríticos	Se introduce una suspensión acuosa del contaminante en un extractor que contiene el fluido en el punto crítico o cerca de él. Los compuestos orgánicos se desplazan a la parte superior del extractor mientras que el agua limpia y los sólidos lo hacen hacia el fondo. El extracto con el contaminante y el fluido supercrítico se bombean hacia un depósito de menor presión y temperatura, el contaminante se separa del fluido y este puede recircularse (García Calvo, 1998).
Filtración por ozono	Se trata de un oxidante muy eficaz que elimina el material orgánico a través de su inactivación. Este proceso permite neutralizar restos biológicos. Además, filtra y remueve mediante su oxidación (Khan, 2015).
Carbón Activado	Se introduce el líquido por la parte superior de una columna con carbón activo, para que circule hacia abajo y se recupere a través de un sistema de drenaje. Durante esta depuración, el lecho va acumulando sustancias que cada cierto tiempo es preciso retirar (Zahoor, 2013)
Nanotubos de Carbono	Permiten implementar tanto la tecnología de remoción, como la medición del contaminante. Se pueden depositar en sustratos para establecer sensores y en sustratos removedores de contaminantes que pueden adherirse a tuberías por donde pase el agua contaminada (Quirós, Scott, Vega y Roa, 2012).

Fuente: Elaboración Propia, 2015.

En la tabla 7 se pueden observar los diferentes criterios de las técnicas a considerar, para la elección del método de remoción más adecuado.

Tabla 7. Técnicas para considerar para el tratamiento de plaguicidas en el agua.

Técnica	Ventajas	Desventajas	Eficiencia	Mantenimiento	Tiempo de remoción	Costo	Disponibilidad
Oxidación con dióxido de cloro (Cowley, 2002).	-Más potente que el cloro. -Necesita un tiempo de contacto corto. -Mayor poder de oxidación. -Remoción de olor, color y mal sabor. -No produce trihalometanos. -No afectado por variaciones de pH. -Mejora la remoción del hierro y manganeso.	-Complejo. -Más caro que el cloro. -Forman subproductos de clorito y clorato. -Producirse en el lugar donde se va a utilizar. -Difícil de analizar en laboratorio.	-Menos eficiente que el ozono, pero más que el cloro.	-No corrosivo en altas concentraciones. -Reduce costos de mantenimiento. -Operación y mantenimiento con mano de obra capacitada.	-Poco tiempo de contacto.	-Elevado. -10.000 hab= 0,02\$/m. -60.000 hab= 0,01\$/m3.	-No disponible.
Oxidación con peróxido de hidrogeno (Castañeda, 2014).	-Para contaminantes refractarios que resisten otros tratamientos como el biológico.	-Costos operacionales elevados. -Adición de reactivos. -Uso de agentes oxidantes.	-90-100% remoción compuestos orgánicos persistentes, precursores de THM, AOX.	-Operación simple. -No genera lodos.	-De 2 a 10 min de tiempo de remoción.	-100 m ³ /día entre \$140 y \$250.	-Disponible.
Fotólisis (García, 1998).	-Para compuestos orgánicos clorados: trihalometanos (THM), clorometanos, cloroetanos, aromáticos y fenoles. -Uso de	-No procesa sustancias con absortividad y con sólidos en suspensión. -Eficiencia disminuye por pérdida de luz, por dispersión y/o	-Se altera por diseño del reactor (tipo de lámpara, geometría, hidrodinámica, etc.).	-Uso de oxidantes y condiciones de operabilidad.	-Alta velocidad de reacción en comparación con la misma técnica en ausencia de luz.	-Reduce costos operativos. -Menor consumo de potencia para generar HO ₂ .	-Disponible.

Técnica	Ventajas	Desventajas	Eficiencia	Mantenimiento	Tiempo de remoción	Costo	Disponibilidad
Oxidación – Luz UV (Domènech, et al., 2001)	irradiación de 254 nm. -Evita el uso de tanques grandes -Transforman o destruyen contaminantes en bajas concentraciones.	absorción competitiva. -pH menor a 3, para evitar precipitación de hidróxidos de hierro. -Separar el hierro después de concluida la reacción.	-Factibilidad termodinámica y oxidación incrementada por participación de radicales como hidroxilo.	-No genera lodos. -Reduce costes de mantenimiento.	-Mineralización total en poco tiempo. -Bajos costes energéticos.	-Menos energía que otros métodos.	-Disponible
Extracción con Fluidos Supercríticos (Valverde, s.f.)	-Mejoran propiedades organolépticas. -Eliminan desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro.	-Mineralización incompleta. -Formación de ácidos carboxílicos de bajo PM, o alcoholes, aldehídos o cetonas, compuestos aromáticos halogenados.	-Excepcional sistema de tratamiento. -Eficiencia de oxidación mayor que 99,99%	Tiempos de contacto (5-60 segundos), -No requiere ningún tratamiento adicional de los productos gaseosos.	-Materiales de construcción muy caros.	-Consumen menos energía que otros métodos.	-Disponible.
Filtración por ozono (Khan, 2015).	-Más utilizados para purificar el agua. -Elimina bacterias, virus. -3.000 veces mejor que el cloro. -No produce sales inorgánicas,	-La vida útil 25 min. -Instalar medios aptos para ozonizar el agua. -No puede transportarse.	-Es inestable y con cierta facilidad en oxígeno. -Gran eficiencia como desinfectante.	-Realizar un retro lavado una o dos veces al mes.	-Tiempos de contacto cortos. -Bacterias son destruidas en dos segundos sin movimiento.	-Precio elevado.	-Disponible.

Técnica	Ventajas	Desventajas	Eficiencia	Mantenimiento	Tiempo de remoción	Costo	Disponibilidad
Carbón Activado (Venegas, 2017).	<p>elementos tóxicos.</p> <p>-Remueve olor, sabor y color desagradable.</p> <p>-Remueve plaguicidas y compuestos orgánicos volátiles.</p>	<p>-No destruye los contaminantes.</p> <p>-Generan residuos.</p>	<p>-Altamente eficiente.</p> <p>-Remociones de 95-99%.</p>	<p>-Fáciles de operar y mantener.</p>	<p>-Gran capacidad de remoción.</p>	<p>-Económico.</p>	<p>-Disponible.</p>
Nanotubos de carbono (Salazar, et al., 2013).	<p>-Remoción de metales.</p> <p>-Remoción de dioxinas, plaguicidas, antibióticos.</p> <p>-Versátiles.</p> <p>-Vida útil 70% mayor que filtros convencionales.</p> <p>-Reusables y de bajo costo.</p> <p>-Para la purificación de agua: Son más reusables que los convencionales.</p>	<p>-De corta longitud.</p> <p>-Necesaria una purificación posterior.</p> <p>-Produce impurezas como carbono amorfo y fulereno entre otras.</p> <p>-Pueden atravesar la pared celular, pero al estar fijos en membranas, riesgo disminuye.</p>	<p>-Eficiencia decrece con tiempo.</p> <p>-En general eficientes</p>	<p>-Mantenimiento frecuente.</p> <p>-No remueve metales pesados, nitratos ni bacterias y genera residuos que no son de fácil disposición.</p>	<p>-De 1-2 h de contacto.</p>	<p>-Sensores de bajo costo y potencialmente de sensibilidad molecular.</p> <p>-Detección del contaminante por cambio en corriente del sensor.</p>	<p>-Disponible.</p>

Fuente: Elaboración propia, 2017.

Como parte de los diferentes criterios a considerar, también se estudiaron las características fisicoquímicas de los plaguicidas a probar en ambos experimentos. (Ver tabla 2, página 40)

Se puede observar que los plaguicidas considerados son en su mayoría herbicidas, a excepción del metalaxil, que es un fungicida. Todos son de uso agrícola y son solubles en agua, a pesar de tener valores de solubilidad muy distintos. Los 4 plaguicidas probados en los experimentos tienen una persistencia importante en agua.

Por otro lado, se puede observar que los 4 son bastante estables por fotólisis (DT50 elevada), lo que quiere decir que no se descomponen químicamente en el medio acuático por efecto de la luz UV, antes de haber transcurrido 30 días. Además, el bromacil y el diurón son estables por hidrólisis, lo cual significa que estas sustancias no se descomponen fácilmente por acción del agua, bajo un pH de 7 y una temperatura de 20°C. En contraparte, la hexazinona dura entre 30 y 100 días para descomponerse químicamente en las condiciones anteriores; mientras que el metalaxil dura entre 100 días y un año.

7.2.2 Opinión de expertos.

Según el Ing. Roy Pérez (2015), esta problemática se puede abordar a partir de un sistema de membranas en nanofiltración y ósmosis inversa, sin embargo, el costo es muy alto. El tratamiento de carbón activado, aplicado en la potabilizadora de Tres Ríos se debe tomar en cuenta. Debido a que son varios contaminantes, se deben hacer coincidir las técnicas que remuevan los diferentes plaguicidas en una sola técnica y tropicalizarla, es decir adecuarla a las condiciones climáticas, sociales y económicas del entorno. Para esto se recomienda el esquema: filtración → nano filtración → ósmosis inversa. Se puede hacer un tratamiento químico (oxidación fuerte) o se pueden aplicar varias técnicas (oxidación y luego absorción).

Con la ayuda de diferentes fuentes bibliográficas y la guía de diferentes expertos en el área, se optó por el uso del carbón activado para evaluar la remoción del bromacil y otros plaguicidas en fuentes contaminadas de agua.

El Carbón Activado

Tomando en cuenta las ventajas, desventajas y demás características presentadas en la tabla 7, aunado a las recomendaciones de expertos; se elige el carbón activado como técnica de remoción de plaguicidas para ser probada a nivel de laboratorio.

La elección de este método de tratamiento se realizó con base en las pruebas y resultados positivos que ha tenido el carbón activado en materia de remoción de contaminantes emergentes, como los plaguicidas (García-Gómez, et al., 2011).

Las razones puntuales para elegir esta técnica fueron las siguientes:

- ✓ En términos de eficacia y eficiencia, se asegura que remueve plaguicidas y garantiza un alto porcentaje de remoción.
- ✓ La tecnología se encuentra en el país y sus condiciones permiten realizar un plan piloto a nivel de laboratorio. Esto permite darles seguimiento a las pruebas a pequeña escala, con tal de poder diseñar proyecciones en el futuro.
- ✓ Presenta facilidad de operación y mantenimiento.
- ✓ Tomando en cuenta los estudios realizados por la Universidad Nacional desde el año 2003 con respecto a la detección de plaguicidas, esta es una técnica de remoción que no se ha aplicado en esta institución y ha sido poco explorada en el país. Esto le otorga al proyecto un carácter de base para futuros estudios relacionados con el tema, tomando en cuenta el aumento de problemáticas ambientales por el uso de plaguicidas en el país.

Como parte de esta investigación, se han encontrado diversos estudios de la acción efectiva del carbón activado para remover diferentes sustancias del agua, pero las indagaciones acerca de su capacidad para remover bromacil no han sido muy numerosas. Por lo tanto, es de interés el poner a prueba un método que puede llegar a ser efectivo y/o capaz de aportar datos valiosos para el avance de las investigaciones en este campo. Asimismo, se desea aprovechar esta técnica, probando su efectividad removiendo otros plaguicidas que se han visto relacionados con problemas de contaminación de agua potable en el país.

Al evaluar la capacidad de remoción de plaguicidas con un sistema de carbón activado, se pretende valorar, estudiar y destacar las distintas circunstancias físico – químicas que se presenten como punto de partida. Por lo tanto, esta prueba de laboratorio tiene el objetivo de ser una base que permita distinguir e identificar cada uno de los factores que resulten indispensables de valorar en estas situaciones.

Como parte del proceso para elegir el carbón activado como técnica de remoción, se utilizaron dos artículos científicos de apoyo para realizar el experimento. (Ver tabla 8)

Tabla 8. Artículos utilizados para diseñar el sistema de remoción de plaguicidas.

Artículo Científico	Modelos	
	Estacionario	Flujo constante
<p>Remoción de Diurón y Hexazinona del acuífero subterráneo Guaraní. (Dantas, et al., 2011)</p>	<p>Se preparó una solución con diurón y hexazinona, con una concentración de 25 mg/L. Se pesaron 10 muestras de carbón activado granular (1, 2, 3...10 mg) y se depositaron en 10 frascos de vidrio Se agregaron 10 mL de fosfato y 40 mL de agua desionizada. Las muestras se colocaron al vacío durante 3 h. Luego, se agregaron 50 mL de solución de herbicida a cada frasco, con una concentración de 50 mg/L. Se llevaron los frascos a un agitador que operó a 160 rpm durante 2 h. Las muestras se filtraron con papel Whatman y a través de membranas de 0,45 µm. La concentración final del herbicida se determinó por espectrofotometría. Todo el experimento se realizó a 25°C.</p>	<p>Se construyó una planta piloto con un tanque de agua de 60 L, una bomba de presión, una cámara de pre-oxidación y una columna con GAC. La columna de vidrio posee un diámetro de 2 mm y la altura efectiva se ajustó a los 20 cm. El caudal fue de 2 L/h. La prueba duró 54 h.</p>
<p>Remoción de pesticidas del agua, utilizando Carbón Activado Granular y una membrana de ultrafiltración – Estudio de planta piloto. (Zahoor, 2013)</p>	<p>Se colocaron 140 g de CA en una columna de flujo continuo. La altura de la cama fue de 7 cm. Las soluciones pasaron por la columna con un flujo de 12 L/h y 16 L/h. El efluente se recolectó en frascos de 250 mL y se analizaron con LC-UV. Se determinaron diferentes parámetros para crear una membrana de retención GAC con la ayuda de una planta piloto. Las soluciones se colocaron en un contenedor de 12 L y con la ayuda de una bomba de presión llegaron a la membrana de retención.</p>	<p>Posterior a esta prueba de adsorción de GAC, se realizó una prueba de pre-oxidación con cloro y adsorción GAC y luego una prueba de pre-oxidación con dióxido de cloro y adsorción GAC</p>

Fuente: Elaboración propia basada en Zahoor (2013) y Dantas, et al. (2011).

En adición, se tomaron en cuenta los siguientes principios del curso de tratamiento de agua potable dado en la Universidad Técnica de Delft, (2017); como base para diseñar el sistema de remoción:

- ✓ Cuando se encuentran diferentes tipos de compuestos orgánicos en el agua, estos van a competir entre sí. Los compuestos que han sido fácilmente adsorbidos ocuparán lugares de adsorción que no podrán ser utilizados posteriormente por compuestos menos fáciles de adsorber. Las moléculas orgánicas grandes también pueden bloquear los microporos, evitando así que las moléculas orgánicas más pequeñas ocupen los mismos.
- ✓ Después de un tiempo, la materia orgánica adsorbida va a saturar el carbón activado y este va a requerir ser regenerado. Existen distintos métodos de cómo volver a activarlo, entre estos están: Regeneración termal, la cual consiste en aplicar pirólisis y quitar con soplete sustancias orgánicas adsorbidas con el fin de evitar la ignición del carbón, este debe ser calentado sobre unos 800°C, en una atmósfera controlada, pero tiene dos desventajas, ya que requiere la inversión considerable de calor en cualquier horno de multiple-calor y causa altas pérdidas de carbón, entre 8 y 15%. Por otro lado, se tiene la regeneración por vapor, que se restringe para la regeneración de carbón, el cual ha retenido solamente algunos productos muy volátiles. Otra alternativa es la regeneración química, la cual se basa en la acción de un solvente usado a una temperatura aproximadamente de 100°C y con un alto pH (Grijalva Menéndez, 2008).
- ✓ Dado que el tiempo de contacto es el parámetro más importante para obtener una buena remoción, el filtro a menudo está diseñado con camas altas, con el objetivo de reducir el área de superficie de la construcción. Los filtros de carbón activado no pueden operarse por gravedad, lo que hace necesaria una fase de bombeo adicional.
- ✓ En general, las sustancias no polares se adsorben mejor que las sustancias polares. Las sustancias con dobles enlaces serán mejor adsorbidas que las sustancias con enlaces simples.

- ✓ El coeficiente de transferencia de masa puede verse influido por la velocidad del agua que pasa los granos de carbón. Cuanto mayor sea la velocidad del agua, mejor será la transferencia de masa entre el líquido y el carbón.
- ✓ Cuando la concentración de efluente del filtro de carbón activado ya no cumple con los estándares, el filtro debe regenerarse.
- ✓ La correlación entre el tiempo de contacto y el tiempo de ejecución del filtro depende de las características de adsorción del compuesto que se va a eliminar. En general, el tiempo de ejecución del filtro aumenta exponencialmente al incrementarse el tiempo de contacto.
- ✓ La aplicación de un tiempo de contacto más corto indica que se necesita una cantidad menor de carbón activado, lo cual conduce a menores costos de inversión. Los costos de regeneración, por otro lado, aumentan. Las condiciones económicas óptimas van a depender del comportamiento de adsorción del compuesto a eliminar.
- ✓ La dosificación de carbón activado en polvo tiene la ventaja de que sus costos de inversión son limitados, en comparación con el carbón activado granular: no hay necesidad de instalar una etapa de filtración (con fase de bombeo adicional); es suficiente con instalar la unidad de dosificación para el carbón activado en polvo y un tanque de mezcla.
- ✓ Sin embargo, la eliminación de plaguicidas con carbón activado en polvo es limitada y los filtros rápidos se obstruyen velozmente. Esto da como resultado una gran pérdida de agua de retro-lavado. La filtración de carbón activado granular proporciona un contacto más intenso entre el agua y el carbono, por lo que los plaguicidas (y los THM) se eliminan de manera más eficiente.
- ✓ K_f y $1/n$ son constantes, pero pueden variar dependiendo del tipo de carbón, el pH, las características del compuesto a adsorber, la presencia de materia orgánica natural y la temperatura.
- ✓ El carbón activado granular tiene como ventaja la concentración de efluente = cero (hasta ruptura), posible regeneración, y eliminación de COA (carbono orgánico asimilable) por microorganismos. Entre sus desventajas se encuentran los costos de inversión altos y el bloqueo de poros en la parte interna del grano (Universidad Técnica Delft, 2017).

Para obtener más información teórica y experimental sobre el CA, se realizó una entrevista a Eugenia Venegas, asesora técnica de Continex Representaciones, quienes se dedican al tratamiento y potabilización de agua. (Anexo 9)

En esta entrevista se adquirió una visión más amplia de los tipos de CA que se encuentran disponibles en el país y de sus características. Así mismo, se conoció que, en el caso de pruebas en agua con plaguicidas, se recomienda utilizar el carbón en polvo, realizando primero una desinfección y luego la filtración. También se recomendó lavar el CA, dejando un 30 % de vacío y un 70% de CA.

Los aspectos más determinantes en la eficiencia y en la vida útil del CA son: la frecuencia de los retro lavados, la calidad del agua con que se trabaje, el tiempo de almacenamiento, el estado de la envoltura y el tiempo de contacto, el cual debe de ser de mínimo 7 minutos para garantizar adsorción.

Con respecto a los cuidados a la hora de manipular el carbón, se debe utilizar mascarilla y evitar almacenar al lado de oxidantes, ya que es carburante y puede generar combustión.

Es importante destacar que en el país ya existen dos ASADAS implementando el CA en su sistema de potabilización de agua: la de Santiago de Palmares y la de Gandoca en Limón. Sin embargo, lo utilizan como pretratamiento de potabilización y no específicamente para remover plaguicidas (Venegas, 2017).

7.3 Tercera Fase: Realización de la prueba a nivel de laboratorio de la técnica de remoción elegida, para la verificación de su eficacia y eficiencia.

7.3.1 Modelo estacionario

❖ Preparación de la solución acuosa con plaguicidas.

En la preparación del diurón, se presentó dificultades para disolverse, por lo cual se tuvieron que agregar 52 mL de acetona y trabajar con una concentración menor.

❖ Pesaje de distintas masas de CA

En el Anexo 10 se presentan las masas obtenidas de CA, previo a añadir la solución de bromacil. De la misma forma, en el Anexo 10 se presentan las masas obtenidas de CA para la mezcla de plaguicidas.

❖ Resultados de concentraciones encontradas después de aplicar CA a las soluciones.

Al final del experimento se obtuvieron los resultados de los análisis de los plaguicidas, con ayuda de cromatografía de gases con detector de masas. (Ver tabla 9)

Tabla 9. Concentraciones de bromacil encontradas en experimento estacionario utilizando carbón activado Merck (CA-1).

Concentración inicial ($\mu\text{g/mL}$)	Cantidad de CA-1 (mg)	Concentración promedio encontrada ($\mu\text{g/mL}$)	Desviación estándar
49,61	10	9,33	1,89
	20	1,20	0,04
	30	0,33	0,02

Fuente: Elaboración propia, 2017.

En la tabla 9 se observa el efecto de remoción de las diferentes masas de CA, en la solución de bromacil. Primero, es importante destacar que las 3 masas aplicadas tuvieron un efecto de remoción en la solución, lo cual revela un grado inicial de efectividad en el método. Así mismo, se destaca que entre mayor fue la cantidad utilizada de CA, mayor fue la remoción de bromacil. También se observa que la concentración final después de aplicar 10 mg de CA fue mucho mayor que la concentración encontrada con 20 mg y 30 mg de CA aplicado.

Tabla 10. Concentraciones de mezcla de plaguicidas encontradas en experimento estacionario utilizando carbón activado Merck (CA-1).

Concentración inicial (µg/mL)	Cantidad de CA-1 (mg)	Concentración promedio encontrada (µg/mL)	Desviación estándar
Diurón: 12,58	10	0,02	0,01
	20	0,01	
	30	0,00	
Metalaxil: 50,10	10	2,03	0,87
	20	0,29	
	30	0,08	
Hexazinona: 50,29	10	6,62	2,45
	20	2,93	
	30	0,69	

Fuente: Elaboración propia, 2017.

En la tabla 10 se revela la interacción de las diferentes cantidades de CA con la solución de mezcla de plaguicidas. En este caso, también hubo un efecto de remoción entre cada una de las masas aplicadas y cada plaguicida, lo cual refuerza la efectividad del método. Por otro lado, se recalca que entre mayor fue la masa utilizada de CA, menor fue la concentración encontrada de cada plaguicida. Se destaca que en el caso del diurón, los resultados obtenidos durante las pruebas con 10 mg de CA, fueron menos precisos que los obtenidos con 20 mg y con 30 mg. . Los datos generados en las tablas 9 y 10 se ilustran en la figura 10.

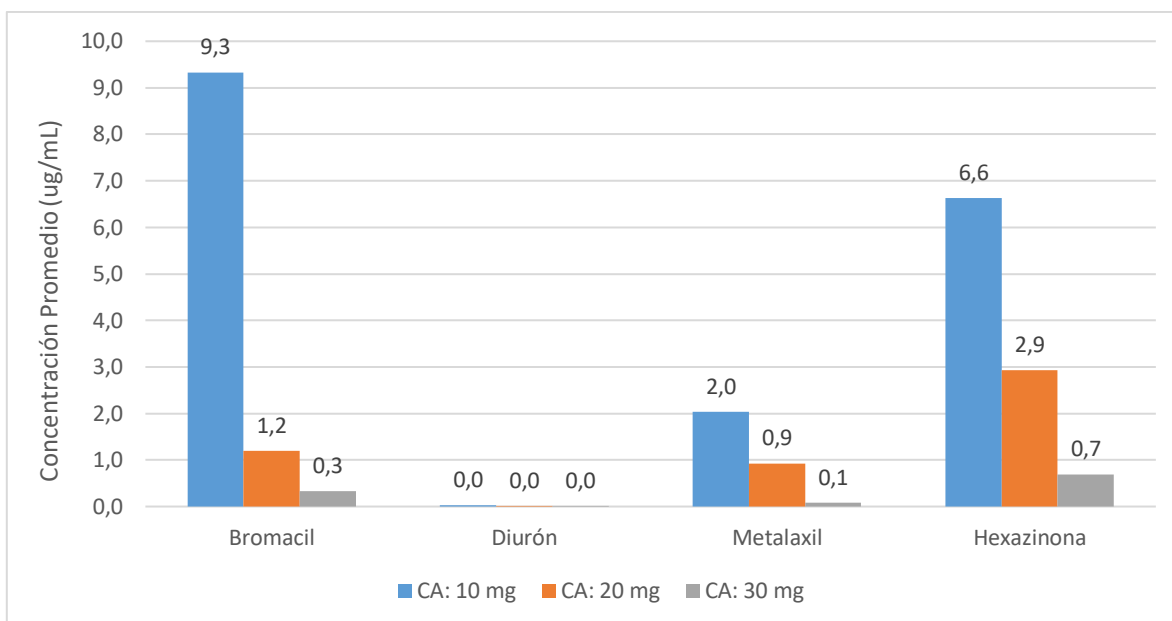


Figura 10. Concentraciones promedio encontradas para cada plaguicida, luego de aplicar diferentes cantidades de CA.

Fuente: Elaboración propia, 2018.

En la tabla 11 se observan en general altos porcentajes de remoción para los plaguicidas del estudio. El CA demostró ser menos eficiente en la remoción de bromacil y hexazinona con la primera aplicación de 10 mg, en comparación con los demás plaguicidas.

Tabla 11. Eficiencia de remoción del Carbón Activado Merck en el experimento estacionario

Masa de CA (mg)	Eficiencia promedio de remoción (%)			
	Bromacil	Diurón	Metalaxil	Hexazinona
10	81,1	99,8	95,9	86,8
20	97,5	99,9	99,4	94,2
30	99,3	99,9	99,8	98,6

Fuente: Elaboración propia, 2017.

En este experimento se observó que entre mayor cantidad de CA se aplicó, mejor resultó ser su eficiencia de remoción, para cada plaguicida.

❖ Determinación de constantes Kf y 1/n de la ecuación de Freundlich.

Con base en las concentraciones iniciales y finales de esta prueba preliminar, se determinaron las constantes Kf y 1/n, necesarias para definir la masa de CA a utilizar en el experimento de flujo constante. Los cálculos de los valores experimentales se detallan en el anexo 14.

Tabla 12. Constantes establecidas y valores experimentales de Kf y 1/n para el Carbón Activado Merck

Constantes teóricas y experimentales de Kf y 1/n	Bromacil	Diurón	Metalaxil	Hexazinona
Constante Kf	2,90	17,95	2,49	SD
Kf experimental	2,24	11,16	3,75	1,81
Constante 1/n	0,92	0,89	0,98	SD
1/n experimental	0,26	0,58	0,33	0,41

Fuente: Elaboración propia basada en Pesticide Properties Database, 2017. SD = sin dato.

En la tabla 12, se observa que para el bromacil y el metalaxil, los valores experimentales se asemejan mucho a sus constantes establecidas. Por otro lado, debido a las características particulares del diurón a la hora de disolverse, el Kf hallado se aleja del valor establecido. Se debe recalcar que no se encontraron constantes establecidas para la hexazinona.

❖ Determinación de la cantidad de CA para los experimentos con CA-1 y CA-2.

Mediante la ecuación de Freundlich, descrita en el Anexo 15, se puede observar el despeje realizado para calcular la cantidad de CA requerida para los experimentos de flujo constante. En esta ecuación se utilizaron las constantes de Freundlich obtenidas en el experimento estacionario y las concentraciones definidas en la tabla 13.

Tabla 13. Concentraciones iniciales y concentraciones meta para el experimento de flujo constante.

Concentraciones	Bromacil	Diurón	Metalaxil	Hexazinona
Iniciales (µg/L)	18	2	8	4
Meta (µg/L)	0,05 – 0,1	0,05 – 0,1	0,05 – 0,1	0,05 – 0,1

Fuente: Elaboración propia, 2015.

Las concentraciones iniciales establecidas en la tabla 13, se fundamentaron en concentraciones de plaguicidas encontradas en El Cairo y Luisiana en el año 2015. En la tabla, estos valores aparecen multiplicados por 10, con tal de abarcar este y otros escenarios hipotéticos más complejos, y así ampliar el alcance del estudio. Sin embargo, por un error experimental, las concentraciones iniciales obtenidas para el experimento con el CA-1 resultaron ser distintas a las de la tabla 13. Estas concentraciones se presentan, junto con las del experimento con el CA-2, en la tabla 14.

Tabla 14. Concentraciones de los plaguicidas utilizados en los experimentos de CA-1 y CA-2.

Sustancia	Concentración inicial obtenida en CA-1 (µg/L)	Concentración inicial obtenida en CA-2 (µg/L)
Bromacil	2,5	30,0
Diurón	7,3	30,5
Metalaxil	4,5	29,7
Hexazinona	17,9	30,7

Fuente: Elaboración propia, 2018.

Se utilizó un rango de 0,05 - 0,1 µg/L como objetivo de remoción del CA, para cumplir con la legislación nacional e internacional. Esto se basó en el valor límite de 0,1 µg/L establecido por el Reglamento para la Calidad de Agua Potable (2018).

En el anexo 16 se detallan los cálculos de despeje de la ecuación, esto para cada plaguicida. Con base en los resultados obtenidos se determinó que para llegar a una concentración entre 0,05 µg/L y 0,1 µg/L en el experimento final, se utilizarían las siguientes masas de CA.

Tabla 15. Cantidad calculada de CA a utilizar en experimento de flujo constante.

Plaguicidas	Masa requerida (g)
Bromacil	1,6
Diurón	0,2
Metalaxil	0,6
Hexazinona	0,4
Total	2,9

Fuente: Elaboración propia, 2017.

Se procedió a sumar las masas individuales y aplicar un total de 3 g de CA en el experimento de flujo constante, esto con el objetivo de buscar la saturación del CA, y así encontrar el

punto de quiebre, tomando en cuenta que los valores teóricos son solamente una referencia. Con respecto al CA-2, se obtuvo una masa de 0,5 g, debido a que para este CA se utilizaron concentraciones iniciales diferentes, todas alrededor de 30 $\mu\text{g/L}$ (ver tabla 14).

La saturación que se da en el CA se genera debido a los diferentes tipos de compuestos orgánicos que pasan a través de este. Después de un tiempo determinado, los espacios porosos del CA quedan ocupados, ya que los compuestos que necesitan ser retenidos no pueden adherirse, lo que permite que se dé la saturación.

7.3.2 Modelo de flujo constante

- ❖ Instalación del sistema de remoción.

En las siguientes imágenes se muestran los dos experimentos realizados (Figura 11 y 12).



Figura 11. Sistema de remoción de flujo constante con CA-1.

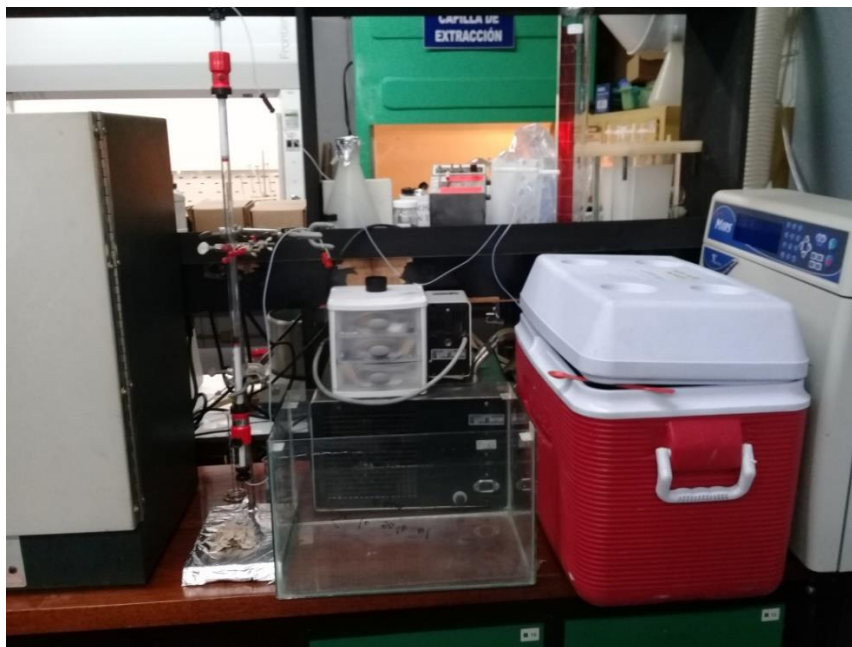


Figura 12. Sistema de remoción de flujo constante con CA-2.

❖ Toma de muestras.

En el Anexo 18 se muestran las horas a las que fueron tomadas las 3 muestras de la solución, al salir del sistema de flujo constante con CA-1. Por otro lado, en el Anexo 19 se observan las horas de muestreo con el CA-2. Un ejemplo de la toma de muestras se puede ver en la figura 13.



Figura 13. Toma de una muestra a la salida de la columna.



Figura 14. Proceso de extracción con fase sólida de las muestras.

Los resultados de los residuos presentes en las muestras tomadas del efluente en la columna con el CA-1, con un flujo de 5 mL/min se presentan en la tabla 16.

Tabla 16. Concentraciones promedio de plaguicidas encontradas en el agua después de pasar por la columna con el experimento con CA-1 (3 g de CA, 5 mL/min).

N° de muestra	Tiempo (h)	Concentraciones promedio (µg/L)			
		Bromacil	Diurón	Hexazinona	Metalaxil
1	0	0,01	0,03	0,02	0,02
2	19	0,01	0,07	0,02	0,03
3	26	0,01	0,08	0,05	0,04
Concentración inicial (µg/L)		2,50	7,32	17,93	4,45

Fuente: *Elaboración propia, 2018.*

Se observa que todas las concentraciones son significativamente menores en comparación con su concentración inicial. Así mismo, se puede ver que conforme fue avanzando el tiempo, las concentraciones de los 4 plaguicidas fueron aumentando, pero siempre se mantuvieron muy por debajo del valor límite 0,1 µg/L. El bromacil generó resultados más homogéneos entre las 3 muestras, mientras que el diurón y la hexazinona presentaron resultados más variables. (Ver figura 15)

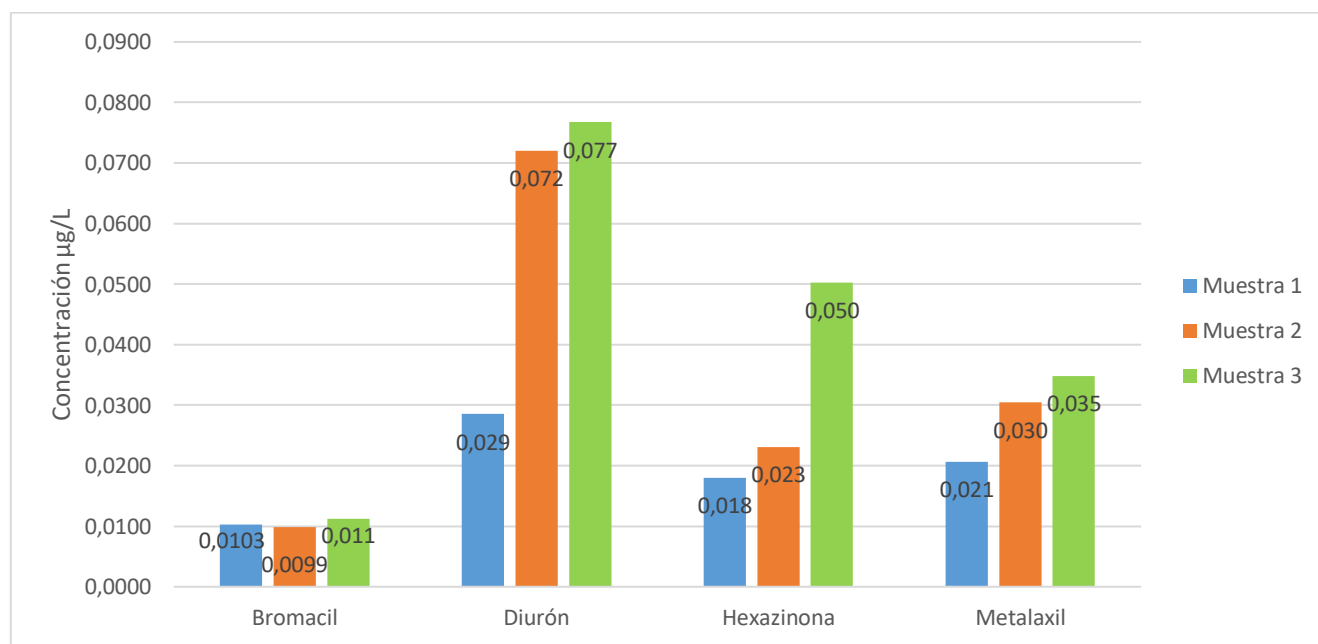


Figura 15. Concentraciones promedio de plaguicidas en las muestras, después de pasar por la columna con CA-1

Fuente: *Elaboración propia, 2018.*

Se puede apreciar en la figura 15, que si bien es cierto no se pasó del límite de $0,1 \mu\text{g/L}$, sí se observa cómo el diurón se comportó de manera más elevada que el resto de las sustancias. Esto puede darse por la creación flujos preferenciales, logrando pasar más rápidamente por la cama de carbón que el resto de los plaguicidas. Este mismo comportamiento se puede notar en la figura 16, donde se muestra la concentración en función del volumen.

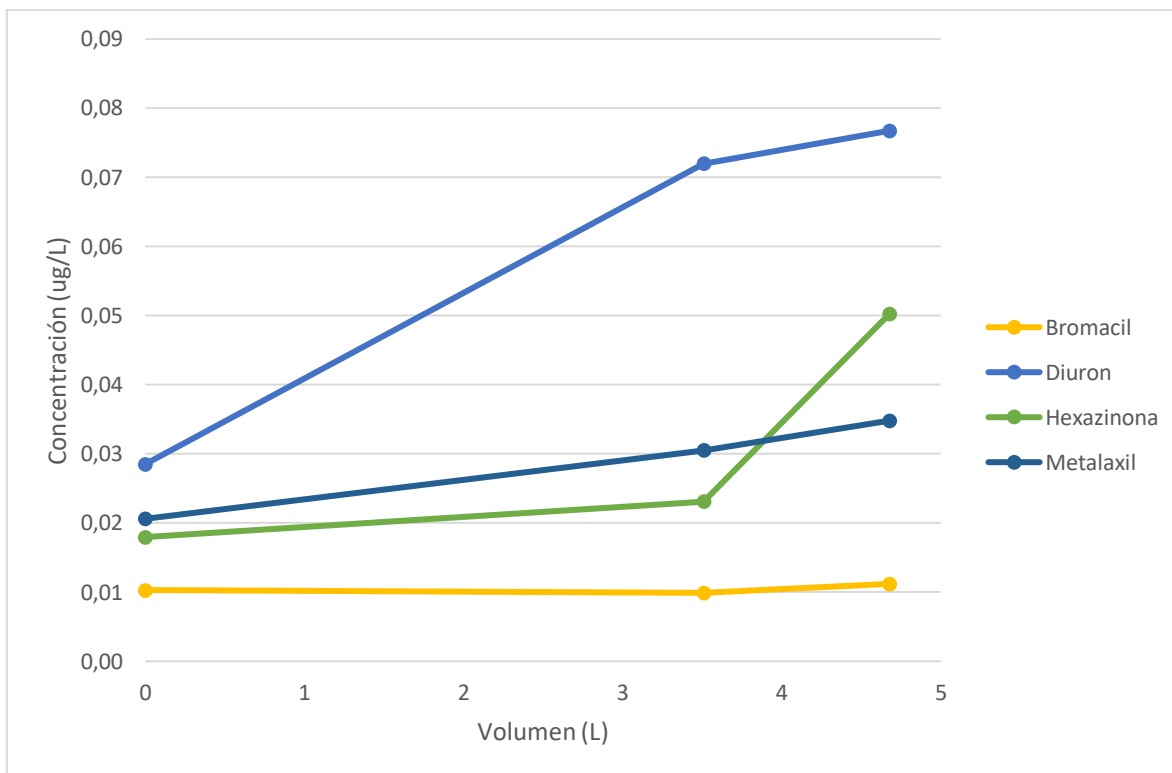


Figura 16. Evolución de las concentraciones promedio de plaguicidas, con respecto al volumen de agua pasado por la columna con el CA-1.

Fuente: Elaboración propia, 2018.

En la figura 16, se observa la evolución de las concentraciones en función del volumen del agua que pasó por la columna a lo largo de las 26 h. Es posible notar que las concentraciones de los 4 plaguicidas fueron aumentando con el volumen consumido. La hexazinona sin embargo, muestra un aumento considerable al pasar de la muestra 2 a la muestra 3.

Se observó también que las concentraciones llegaron a aumentar en función del volumen: entre mayor volumen de agua atravesó la columna, mayor concentración de plaguicidas fue encontrada. Una de las posibles causas, es que la columna con el CA-1 alcanzara el punto de saturación. .

Los resultados de los residuos presentes en las muestras tomadas del efluente en la columna con el CA-2, con un flujo entre 3 a 5 mL/min, se presentan en la tabla 17.

Tabla 17. Concentraciones de plaguicidas en muestras después de pasar por la columna con CA-2.

N° de Muestra	Tiempo (h)	Concentraciones de plaguicidas en muestras a la salida del sistema (µg/L)			
		Bromacil	Diurón	Hexazinona	Metalaxil
1	0 ***	***	***	***	n.a. **
2	25	1,2	8,5	5,1	n.a. **
3	48	2,3	3,5	1,9	n.a. **
4	72	1,0	1,9	0,9	n.a. **
5	95	n.d.*	0,8	1,0	n.a. **
6	114	2,6	3,9	1,3	n.a. **
7	119	2,8	3,8	1,3	n.a. **
Concentración Inicial (µg/L)		30	30,5	30,7	29,7

Fuente: Elaboración propia, 2018.

*n.d.= no detectado.

**n.a.= no analizado.

***= flujo se detuvo.

En la tabla 17, se observan las concentraciones encontradas después de que las soluciones pasaran por la columna con el CA-2. En el caso de la muestra 1, la concentración estuvo más alta en los 3 plaguicidas, y esto pudo haberse dado por el hecho de que el sistema aún se estaba adecuando, es por esta razón que no se adjuntan los datos, además el flujo se detuvo, y esto pudo haber afectado notablemente las concentraciones.

Se puede notar que para los primeros 3 plaguicidas existe una remoción notable, a excepción de la muestra 1, con respecto a la concentración inicial. A partir de la muestra 2 hasta la muestra 5, hay una remoción considerable que va de la mano con el tiempo y el volumen

consumido. En las últimas 2 muestras, las concentraciones vuelven a aumentar levemente. Cabe destacar que las concentraciones obtenidas fueron menores a las iniciales.

La razón por la que los datos arrojados se comportaron de esa manera es porque la cama de carbón se va saturando, y por ello las concentraciones de las últimas muestras van aumentando. También pudo haberse dado por el flujo, que fue variable, haciendo que se diera un menor tiempo de contacto.

Este comportamiento se ilustra asimismo en la figura 17, donde se observa que el diurón y la hexazinona tienen un comportamiento muy similar, en el que las concentraciones disminuyen considerablemente y a partir de la muestra 5 empiezan a aumentar de forma leve. El diurón sin embargo, es el que presentó las concentraciones más altas. Por otro lado, las concentraciones de bromacil evolucionaron de la misma manera, pero con cambios irregulares. El metalaxil no se pudo analizar por método.

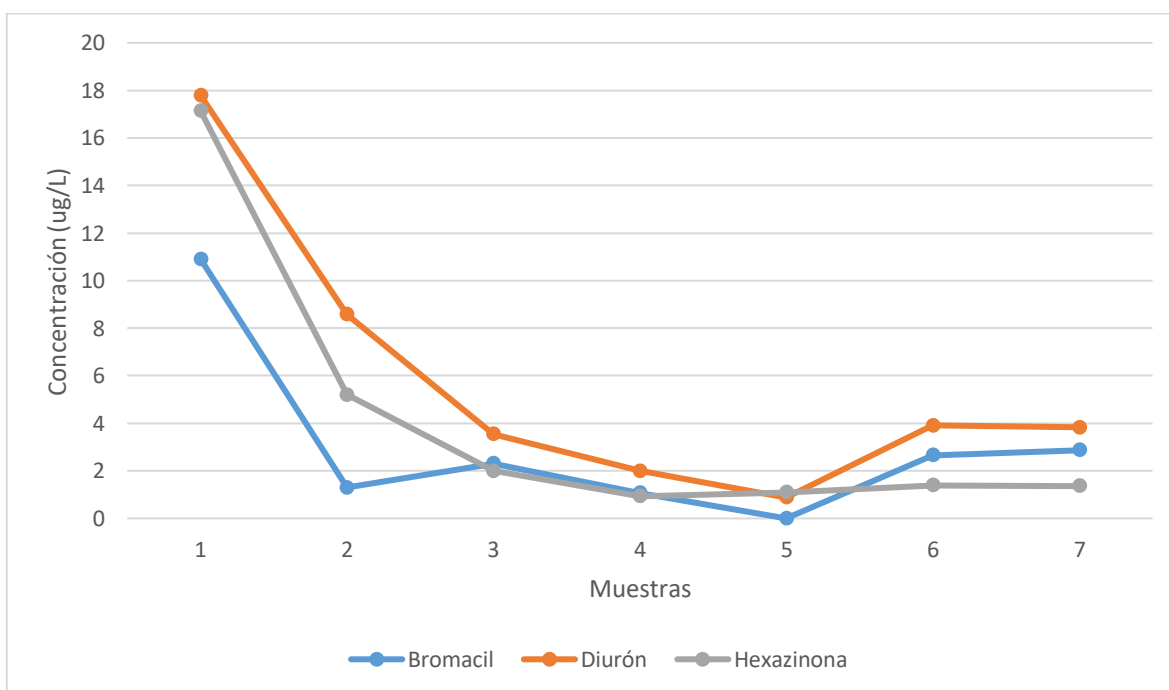


Figura 17. Concentraciones de plaguicidas después de pasar por la columna con CA-2

Fuente: Elaboración propia, 2018.

En la figura 17 se visibiliza el comportamiento de cada sustancia. La muestra 7, representa el último momento del funcionamiento del sistema y se dio en el día 6 a las 119 h.. Se puede estimar que el punto de quiebre se da en la muestra 5 a las 95,3 h (5to día) de arrancado el sistema, ya que en bromacil se obtiene 0,87 µg/L y la siguiente muestra se da una concentración mayor, significando que se ha saturado el CA-2.

Las eficiencias de remoción del experimento con CA-1 y CA-2, se presentan en las tablas 18 y 19.

Tabla 18. Eficiencia de remoción en cada plaguicida aplicando el carbón activado Merck (CA-1)

Muestra	Eficiencia de remoción (%)			
	Bromacil	Diurón	Hexazinona	Metalaxil
1	99,5	99,6	99,9	99,5
2	99,5	99,1	99,9	99,2
3	99,4	99,0	99,7	99,1

Fuente: Elaboración propia, 2018.

En el experimento con el CA-1 todos los valores sobrepasaron el 99 % de eficiencia de remoción. Además, en concordancia con el aumento de las concentraciones expuesta en la tabla 16, los porcentajes de remoción disminuyeron con el tiempo.

Tabla 19. Eficiencia de remoción en cada plaguicida aplicando el carbón activado de Continex (CA-2).

Muestra	Eficiencia de remoción (%)			
	Bromacil	Diurón	Hexazinona	Metalaxil
1	95,7	71,9	82,5	nd
2	92,3	88,4	93,3	nd
3	96,5	93,5	96,9	nd
4	nd	97,1	96,3	nd
5	91,2	87,2	95,3	nd
6	90,4	87,5	95,4	nd

Fuente: Elaboración propia, 2018.

En la tabla 19, se observa que las eficiencias de remoción de la muestra 1 a la muestra 4 van aumentando con el tiempo. Finalmente, de la muestra 5 a la 6, la eficiencia empieza a disminuir nuevamente. Esto muestra que el CA-2 mejoró su eficiencia de remoción, entre las 24 h y las 90 h. Posteriormente, este tipo de CA tiende a bajar su eficiencia de remoción.

En comparación con el CA-1, el CA-2 demuestra ser menos eficiente. Cabe destacar que las condiciones de ambos experimentos son muy diferentes. Por ejemplo, para el CA-1 se trabajó con concentraciones menores, distinto volumen, diferente masa, diferente tiempo de contacto. Dichas condiciones son capaces de afectar la eficiencia obtenida para cada experimento.

Además de esto, la granulometría del CA-1 se caracteriza por poseer partículas de 0,3-0,5 mm, a diferencia del CA-2, cuyo tamaño de partículas es de 12-40 mm. En el caso del CA-1, las partículas son más finas, por lo tanto, se reduce el espacio poroso por donde debe transitar el fluido al atravesar la columna. Contrariamente, con el CA-2, el flujo atraviesa la columna con más facilidad. Por lo tanto, el CA-1 logra una adsorción mayor y de esta forma resulta ser más eficiente que el CA-2. A pesar de ello, se logró probar para ambos experimentos, que la remoción se presentó para todos los plaguicidas.

7.3.3 Proyección del sistema de remoción con CA para un escenario real.

Para realizar una proyección real del sistema de remoción con CA se requiere tomar en cuenta algunos aspectos de relevancia, dentro de los cuales se destacan los siguientes.

❖ Inversión

Lo más adecuado para realizar una inversión, para la implementación de un sistema de remoción de plaguicidas con CA en un escenario real, es realizar un presupuesto de todos los insumos y materiales que se vayan a necesitar para el diseño y la construcción del sistema. Se contempla la adquisición del CA, tubería, instrumentos de medición, mano de obra, mantenimiento, entre otros. (Ver Figura 18)



Figura 18. Sistema de CA, imagen con fines ilustrativos.

Se deben de tomar en cuenta el conocimiento que se tenga o no sobre la aplicación, la operación y demás implicaciones del sistema, ya que de ser necesario se pueden buscar expertos en el tema que capaciten a las personas que deseen montar el sistema.

❖ Mantenimiento.

Una vez aplicado el carbón activado en una columna con dimensiones específicas y en un escenario real, se debe razonar que su vida útil es de aproximadamente 5 años. Para que este tiempo se cumpla, se deben realizar retro-lavados al menos una vez por semana, para garantizar su duración y mejorar la eficiencia de remoción.

Por otro lado, debido a que el carbón activado puede contener residuos peligrosos, su disposición final debe hacerse conforme al Reglamento General para la Clasificación y Manejo de Residuos Peligrosos. Cabe destacar que una vez que el CA llega a su saturación puede ser reactivado térmicamente y volverse a utilizar nuevamente. Esta reactivación restaura la estructura porosa del CA y posee los siguientes beneficios: disminución de la huella de carbono, reducción de disposición de residuos y disminución de costos.

❖ Control.

Se debe conocer el flujo de entrada del agua a la columna, así como el volumen de la columna para poder determinar el tiempo de contacto que va a tener el agua con el CA. Se sugiere que este no sea menor a los 7 min. Otro aspecto que se debe monitorear es el estado de la granulometría, ya que con el paso del tiempo el CA se va desgastando y puede llegar a requerir un reemplazo. También en estos sistemas se requiere de tener a una o más personas, en donde se encarguen de realizar mediciones, revisen que no hallan fugas, entre otros.

❖ Experiencia de las ASADAS.

Por último, es indispensable destacar el papel de las ASADAS y del AyA, a la hora de implementar métodos para remover plaguicidas, como lo es la remoción por medio de CA.

Según el Reglamento de ASADAS, todo proyecto deberá contar con el aval previo de Acueductos y Alcantarillados y, una vez terminadas las obras, podrán ser delegadas para su administración, operación, mantenimiento e inversión a las ASADAS, en los términos de los acuerdos de la Junta Directiva de AyA.

Con base en el artículo 21, la ASADA deberá: “Rendir informes periódicos a la comunidad de lo actuado con relación a la operación, mantenimiento y desarrollo de los sistemas.” “Solicitar a AyA la asesoría técnica, legal, financiera, organizativa y cualquier otra necesaria para la correcta gestión de los sistemas” (Reglamento de las Asociaciones Administradoras de Sistemas de Acueductos y Alcantarillados Comunes No. 32529-S, 2005).

Es importante destacar que en el país ya existen dos ASADAS implementando el CA en su sistema de potabilización de agua: la de Santiago de Palmares y la de Gandoca en Limón.

Con base en la información proveída por el presidente de la ASADA de Santiago de Palmares, Alexander Mora; ellos utilizan el CA en su sistema desde hace 12 años, con el objetivo de filtrar manganeso, justo antes de que el agua captada ingrese al tanque de almacenamiento. En el caso de la ASADA de Gandoca también existen filtros de CA, ubicados después del sistema de cloración que se encuentra en el tanque de captación. De esta manera, luego de aplicar una dosis de cloro al agua, esta pasa por los filtros con tal de que el hierro sea retenido (Venegas, 2017).

A pesar de la existencia de estas dos iniciativas, ninguna ASADA en Costa Rica utiliza el CA en su sistema, con el objetivo de remover plaguicidas. Es importante considerar las experiencias de estas ASADAS para la implementación del método en situaciones similares, tomando en cuenta que cada escenario es diferente y tiene requerimientos específicos, como por ejemplo la situación de Pital en Alajuela.

8. Conclusiones

- ❖ Los vecinos de las ASADAS de Luisiana y El Cairo, comprueban la importancia de buscar soluciones de saneamiento para las fuentes de agua contaminadas. Esto porque la construcción del nuevo acueducto es una alternativa que no atiende el saneamiento de estas fuentes.
- ❖ A partir de los resultados generados utilizando el carbón activado en el experimento estacionario, se comprobó que hubo un efecto de remoción en cada uno de los 4 plaguicidas, lo cual evidenció la eficacia del carbón activado Merck (CA-1) como método de remoción.
- ❖ Se observó que, entre mayor cantidad de CA-1 utilizado, menor fue la concentración de plaguicidas en las soluciones acuosas. Esta condición se presentó, comprobando así la capacidad de adsorción del carbón activado Merck eficiencia del método.
- ❖ La mayor eficiencia de remoción en el experimento estacionario, la presentaron los plaguicidas diurón y metaxil.
- ❖ El cálculo de los valores experimentales de las constantes de Freundlich, K_f y $1/n$, comprobó ser determinante para definir la masa necesaria de CA a utilizar en los experimentos de flujo constante.
- ❖ La adecuación de las concentraciones iniciales utilizadas en el experimento de flujo constante con carbón activado Merck, permite que el experimento tenga un sustento basado en condiciones reales.
- ❖ Los dos tipos de carbón demostraron ser eficaces a la hora de remover plaguicidas en el agua, sin embargo, el carbón activado Merck fue más eficiente que el carbón activado de Continex en los experimentos de flujo constante.
- ❖ El experimento estacionario originó valores que permitieron el diseño y el desarrollo del experimento de flujo constante. A partir de este último, es que se pueden comenzar a establecer parámetros para realizar proyecciones a una escala mayor.
- ❖ La realización de los experimentos a nivel de laboratorio representa un primer acercamiento con un escenario real. Esto permite aclarar las condiciones de una eventual aplicación del sistema a una escala mayor. sistema a gran escala.

9. Recomendaciones

1. La instalación de un sistema de filtración de una columna de carbón activado en sistemas de tratamiento de agua potable se presenta como una alternativa de tratamiento previo y se debe tomar en cuenta en caso de que haya presencia de plaguicidas como bromacil, diurón, metalaxil y hexazinona en agua potable.
2. Se recomienda utilizar el carbón activado de Continex , ya que en comparación con el carbón activado Merck , resulta ser más accesible económicamente, y disponible en el país.
3. Es indispensable realizar más estudios para conocer mejor el comportamiento y las características más importantes del carbón activado de Continex CA-2, para poderlo implementar de la mejor manera como alternativa de remoción de plaguicidas en agua. Para realizar estas futuras investigaciones, se requiere el apoyo de diferentes instituciones, tomando en cuenta que la problemática se empieza a presentar en otros sectores del país.
4. Se recomienda considerar el método de remoción con CA como parte de los Planes de Seguridad del Agua, en zonas vulnerables a la contaminación por plaguicidas.
5. Es importante que durante el seguimiento que se le dé al proyecto, se evalúe así mismo el comportamiento de los dos tipos de CA frente a otros plaguicidas que se encuentren normalmente en otros mono-cultivos del país a parte de la piña.
6. En función de las concentraciones de plaguicidas encontradas, se recomienda así mismo que esta técnica se acompañe de un segundo tratamiento para lograr la remoción total de los plaguicidas.
7. Se hace un llamado a toda institución pública y privada relacionada, así como a las comunidades aledañas a los monocultivos y el gobierno, para que tomen en cuenta las enormes repercusiones de la utilización de plaguicidas en el medio ambiente y en la salud, junto con la aplicación de sanciones a los entes generadores de este tipo de contaminación.
8. Se recomienda aplicarles un seguimiento a los estudios de vulnerabilidad de los acuíferos del país, con el fin de fortalecer la prevención de la contaminación de las aguas que se utilizan para abastecer poblados.

Referencias

- Aguas de Valencia mejora el agua de Gandía mediante el carbón activado granular - TecnoAqua. (2016, 29 noviembre). Recuperado de <https://www.tecnoaqua.es/noticias/20161129/grupo-aguas-valencia-calidad-agua-gandia-carbon-activado-granular> [Consulta 06 dic. 2018]
- Alfaro, L., Carvalho, L., Zúñiga, C. (2018). *Plan de Desarrollo Humano Local del Cantón Siquirres 2011-2015*. Recuperado de <https://www.yumpu.com/es/document/view/7125482/plan-de-desarrollo-humano-local-de-siquirres-ifam/3> [Consulta 21 may. 2015]
- Alfonso M, F. L., y Toro S, I. (2010). Riesgo ambiental por el uso de agroquímicos. *Iventum*, (9), 32-41. Recuperado de <http://biblioteca.uniminuto.edu/ojs/index.php/Iventum/article/viewFile/19/19> [Consulta 06 may. 2018]
- Arellano, F., Rodríguez, A., Zúñiga, H., Vásquez, M., Ramírez, P., Paredes, V., y Suárez. J. (2009). *Estudio Hidrogeológico para la Caracterización y Delimitación de las Zonas de Recarga de las Fuentes de El Cairo*. Recuperado de <http://www.bvs.sa.cr/AMBIENTE/textos/ambiente20.pdf> [Consulta 06 dic. 2018]
- Arguedas Ortiz, D. (2015). *Industria de la piña deja sin agua a comunidades costarricenses*. *Agencia de Noticias Inter Press Service (IPS)*. Recuperado de <http://www.ipsnoticias.net/2015/05/industria-de-la-pina-deja-sin-agua-a-comunidades-costarricenses/> [Consulta 21 may. 2015]
- ASADAS El Cairo, Luisiana, La Francia, El Peje. (2014). *Informe a comunidades sobre el Proyecto Integrado para el Distrito El Cairo de Siquirres*. Colaboración del AyA. Limón, Costa Rica. 1-8.
- Banana Link. (2017, 22 may.). *Herbicida tóxico prohibido dentro de las peticiones para detener la expansión de piñas en Costa Rica*. Recuperado de <http://www.bananalink.org.uk/es/herbicida-t%C3%B3xico-prohibido-dentro-de-las-peticiones-para-detener-la-expansi%C3%B3n-de-pi%C3%B1as-en-costa-rica> [Consulta 14 dic. 2018]
- Boeglin, N. (2004). *Nivel de cumplimiento de decisiones judiciales en materia ambiental relativas a la protección del recurso hídrico*. Recuperado de

- http://www.estadonacion.or.cr/files/biblioteca_virtual/016/nicolas_boeglin.pdf
[Consulta 29 oct. 2015]
- Campos -[Vargas], E., Calvo -[Romero], K., Montero -[Campos], V. (2016). Degradación de bromacil mediante la cepa IT-01 de *Penicillium* spp. y su aplicación en un biofiltro a escala laboratorio. *Tecnología en Marcha*, 29(4), 47-56. doi: 10.18845/tm.v29i4.3036
- Carbón activo en el tratamiento de aguas. (2003). *Revista Ambientum*. Recuperado de http://www.ambientum.com/revista/2003_03/CARBON.htm [Consulta 17 abr. 2015]
- Castañeda Jiménez, A. C. (2014). *Procesos de oxidación avanzada aplicados en el tratamiento de aguas de la industria del petróleo*. Tesis Ing. Julio Garavito, Colombia. Recuperado de <https://repositorio.escuelaing.edu.co/bitstream/001/84/1/POA-INDUSTRIA%20DEL%20PETROLEO.pdf> [Consulta 30 oct. 2017]
- Castillo Ledezma, J.H., López Malo, A., Bandala, E.R. (2010). *Desinfección de agua mediante el uso de tecnologías emergentes basadas en procesos avanzados*. Recuperado de [http://www.udlap.mx/WP/tsia/files/No4-Vol-1/TSIA-4\(1\)-Castillo-Ledezma-et-al-2010.pdf](http://www.udlap.mx/WP/tsia/files/No4-Vol-1/TSIA-4(1)-Castillo-Ledezma-et-al-2010.pdf) [Consulta 04 nov. 2015]
- Castillo M, L.E., Ruepert, C., Ramírez, F., van Wendel, B., de la Cruz, E. (s.f2005). Plaguicidas y otros contaminantes. *Decimotavo informe estado de la nación en desarrollo humano sostenible*. Recuperado de http://workspace.unpan.org/sites/Internet/Documents/plaguicidas_contaminantes.pdf
http://www.estadonacion.or.cr/files/biblioteca_virtual/018/Castillo-L-et-al-2012-Plaguicidas-y-otros-contaminantes-1.pdf [Consulta 29 oct. 2015]
- Chacón, V. (2007). Semanario Universidad: Piñeras contaminan mantos acuíferos. Federación Ecologista. Recuperado de http://feconcr.org/index2.php?option=com_content&do_pdf=1&id=275 [Consulta 09 ene. 2017]
- Contraloría General de la República. (2013). *Informe acerca de la eficacia del Estado para garantizar la calidad del agua en sus diferentes usos*. Recuperado de https://cgrfiles.cgr.go.cr/publico/jaguar/sad_docs/2013/DFOE-AE-IF-01-2013.pdf
[Consulta 24 feb. 2015]
- Cowley, G. (2002). *Disinfection with Chlorine Dioxide*. Publicación de la Sterling Pulp Chemicals, Toronto. Recuperado de

- <http://www.bvsde.paho.org/bvsacg/fulltext/desinfeccion/capitulo7.pdf> [Consulta 30 oct. 2017]
- Cuadrado, G. (2008). Piña en Costa Rica. Aspectos ambientales y sociales. *Ambientico*. (177): 11-12. Recuperado de <http://www.ambientico.una.ac.cr/pdfs/ambientico/177.pdf> [Consulta 16 abr. 2015]
- Dantas, D., Paschoalato, M., Martinez, R., Ballejo, R., Di Bernardo, L. (2011). Removal of Diuron and hexazinone from Guarany aquifer groundwater. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. 28 (03).415-424.
- De la Cruz, E., Bravo, V., Ramírez, F. (2017). Manual de plaguicidas de Centroamérica IRET. Recuperado de <http://www.plaguicidasdecentroamerica.una.ac.cr/> [Consulta 30 oct. 2017]
- Domènech, X., Jardin, W.F., Litter, M.I. (2001). *Procesos Avanzados de Oxidación para la Eliminación de Contaminantes*. Recuperado de <https://www.psa.es/webeng/solwater/files/CYTED01/06cap01.pdf> [Consulta 04 nov. 2015]
- El Mundo. (2017). *Nuevo acueducto pone fin a 14 años de sufrimiento por agua contaminada en Siquirres*. Recuperado de <http://www.elmundo.cr/nuevo-acueducto-pone-fin-a-14-anos-de-sufrimiento-por-agua-contaminada-en-siquirres/> [Consulta 7 feb. 2017]
- Escudero García, J. A. (2015). *Regeneración de aguas contaminadas por plaguicidas (sustancias prioritarias y preferentes), con elevado potencial de lixiviación, mediante fotocátalisis solar heterogénea* (tesis doctoral). Recuperado de <https://www.tdx.cat/handle/10803/308345>
- Espinoza, A., Morera, A., Mora, D., Torres, R. (2004). En X. Bustamante C. (Ed.), *Calidad del agua potable en Costa Rica: Situación actual y perspectivas*. San José, Costa Rica: OPS/OMS. Recuperado de <http://www.bvs.sa.cr/php/situacion/agua.pdf> [Consulta 06 dic. 2018]
- Etienne, G. (2009). *Potabilización y tratamiento de agua*. Recuperado de <http://www.bvsde.paho.org/bvsacg/fulltext/potabytrat.pdf> [Consulta 29 jul. 2018]
- Federación Ecologista. (2008). *Urgente proyecto de Decreto del Bromacil*. Recuperado de http://www.feconcr.org/index.php?option=com_content&task=view&id=954 [Consulta 11 set. 2016]

- Fundación Patagonia. (s.f.) Metodología para la elaboración de diagnósticos ambientales expeditivo y en profundidad. Recuperado de <http://www.funpat3mil.com.ar/documentos/Metodologia%20para%20la%20elaboracion%20de%20diagnosticos%20ambientales.pdf> [Consulta 27 abr. 2015]
- García Calvo, E., Rodríguez Fernández-[Alba], A., Rodríguez, R. (1998). Alternativas Técnicas para la Eliminación de Plaguicidas en el Medio Ambiente. *Dialnet*. Recuperado de <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=1039293> [Consulta 15 may. 2015]
- García Céspedes, J. (2007). *Muestreo de agua superficial y sedimentos mediante toma directa*. IRET, UNA. Heredia, Costa Rica.
- García-[Gómez], C., Gortáres-[Moroyoqui], P., Drogué, P. (2011). Contaminantes emergentes: efectos y tratamientos de remoción. *Revista Química Viva* (2):96-105. Recuperado de <http://www.redalyc.org/html/863/86319141004/> [Consulta 26 jul. 2017]
- Ghazi, M., Ngai, C., Abdul, H., Azazi, N. (2013). Freundlich isotherm equilibrium equations in determining effectiveness a low cost absorbent to heavy metal removal in wastewater (leachate) at Teluk Kitang landfill, Pengkalan Chepa, Kelantan, *Malaysia. Journal of Geography and Earth Science* (01), 01-08.
- Gobierno de Chile, CONAMA. (s.f). *Procesos de Oxidación Avanzada, POAs*. Recuperado de http://www.sinia.cl/1292/articles-49990_19.pdf [Consulta 04 nov. 2015]
- Grijalva Menéndez, R.E. (2008). *Análisis de factibilidad económica de un horno de regeneración de carbón activado granular*. Recuperado de <https://es.scribd.com/document/381725435/08-1074-Q> [Consulta 06 dic. 2018]
- Guarquila Collaguazo, M.A. (2013). *Tratamiento de Efluentes Industriales Mediante Procesos Avanzados de Oxidación-Sector Textil*. Tesis Ing. Quím. Quito, Ecuador. Recuperado de <http://www.dspace.uce.edu.ec/bitstream/25000/1307/1/T-UCE-0017-28.pdf> [Consulta 04 nov. 2015]
- Hidro Salud. (2014). *La osmosis inversa es uno de los procesos de purificación de agua más utilizados*. Recuperado de <http://www.hidrosalud.com/la-osmosis-inversa-ventajas/> [Consulta 17 abr. 2015]
- Inecc. (s.f.) *Bromacil / Diurón / Hexazinona* Recuperado de <http://www2.inecc.gob.mx/sistemas/plaguicidas/pdf/bromacil.pdf> [Consulta 26 jul. 2017]

- IRET. (2010). *Bromacil*. Recuperado de <http://www.plaguicidasdecentroamerica.una.ac.cr/index.php/base-de-datos-menu/78-bromacil>. [Consulta 25 feb. 2015]
- IRET. (2015a). Anexo 1: Informe de análisis. S14-33. Fecha de informe: 21/11/14 y 29/06/15.
- IRET. (2015b). Procedimiento: Determinación de plaguicidas en muestras de agua superficial mediante extracción con fase sólida y cromatografía líquida con detector de masas (GC/MS). Heredia, CR.
- Khan, S. (2015). *¿Qué es el agua filtrada con ozono?* Recuperado de http://www.ehowenespanol.com/agua-filtrada-ozono-sobre_328735/ [Consulta 16 abr.2015]
- La Nación. (2014). *Librar de crisis de agua a El Cairo costaría ¢2.200 millones*. Recuperado de http://www.nacion.com/nacional/servicios-publicos/Librar-crisis-Cairo-costaria-millones_0_1442055801.html [Consulta 19 mar. 2015]
- La Nación. (2015). *Contaminación de agua lleva al país ante Comisión Interamericana de Derechos Humanos*. Recuperado de http://www.nacion.com/m/nacional/servicios-publicos/Contaminacion-agua-lleva-estrado-internacional_0_1473052724.html [Consulta 19 mar. 2015]
- La Vanguardia. (2018). *Móra la Nova propone un sistema de filtrado de agua para evitar nuevos episodios de contaminación*. Recuperado de <https://www.lavanguardia.com/local/terres-de-l-ebre/20180720/45976376698/mora-la-nova-propone-sistema-de-filtrado-agua-contaminacion-plaguicida.html>
- Ley Constitutiva del Instituto Costarricense de Acueductos y Alcantarillados Nn.º 2726. Art. 22. Diario Oficial La Gaceta. Costa Rica. 27 ago.1961.
- Ley General de Agua Potable Nn.º 1634. Art. 16. Diario Oficial La Gaceta. Costa Rica. 2 oct. 1953.
- Loayza, P. (2007). Gestión y manejo de residuos de plaguicidas. *Revista Peruana de Química e Ingeniería Química*. 10 (1). Recuperado de <http://revistasinvestigacion.unmsm.edu.pe/index.php/quim/article/view/4114/3278> [Consulta 01 ago. 2017]
- Maglianesi Sandoz, M.A. (2013). Desarrollo de las piñeras en Costa Rica y sus impactos sobre ecosistemas naturales y agro-urbanos. *Biocenosis*. 27 (1-2): 62-70. Recuperado de

- <https://investiga.uned.ac.cr/revistas/index.php/biocenosis/article/download/611/507>
[Consulta 24 jul. 2018]
- Montiel, M. (2017). Uso de agroquímicos en la producción intensiva de piña en Costa Rica. *Revista UCR*. Recuperado de <https://revistas.ucr.ac.cr/index.php/pensamiento-actual/article/view/22604> [Consulta 22 may. 2018]
- Mora Alvarado, D., Mata Solano, A., Portuguez, C.F. (2010). *Acceso a agua para consumo humano y saneamiento: evolución en el periodo 1990-2010 en Costa Rica*. Recuperado de <https://www.aya.go.cr/centroDocumetacion/catalogoGeneral/Acceso%20a%20agua%20para%20consumo%20humano%20y%20saneamiento%20evoluci%C3%B3n%20en%20el%20per%C3%ADodo%201990%20-%202010%20en%20Costa%20Rica.pdf> [Consulta 27 oct. 2017]
- Mora Portuguez, J. (2014). *El Agua Como Derecho Humano Fundamental*. Recuperado de <http://es.slideshare.net/JorgeMoraPortuguez/e-derecho-humano-al-agua-y-al-saneamiento-en-costa-rica> [Consulta 21 may. 2015]
- Mosquera V, C.S. (2010). *Evaluación del movimiento del agua y plaguicidas en suelos de uso agrícola y su predicción de contaminación hacia las aguas subterráneas*. Anteproyecto de Tesis Ph.D, Química. Bogotá, Universidad Nacional de Colombia. Recuperado de <http://consultoria-ii-2010.wikispaces.com/file/view/1+Consultor%C3%ADa.pdf> [Consulta 19 may. 2015]
- Narvéez Valderrama, J.F., Palacio Baena, J.A., Molina Pérez, F.J. (2012). Persistencia de plaguicidas en el ambiente y su ecotoxicidad: Una revisión de los procesos de degradación natural. *Revista Gestión y Ambiente*. 15(3): 27-38. Recuperado de <http://www.bdigital.unal.edu.co/35839/1/36278-151112-1-PB.pdf> [Consulta 06 dic. 2018]
- Ormand Melero, M.P., García Castillo, F.J., Munarriz Cid, B. (2009). Eliminación de plaguicidas en aguas de abastecimiento mediante cloración, ozonización y adsorción con GAC. *Tecnología del Agua*. (314): 24-29. Recuperado de http://www.sitra.es/sites/default/files/Eliminaci%C3%B3n_de_plaguicidas.pdf [Consulta 28 jul. 2018]

- Peñalver Hernando, A.M. (2002). *Aplicación de la microextracción en fase sólida al análisis medioambiental*. Tesis Ph.D. Tarragona, ES. Universitat Rovira I Virgili. Departamento de Química Analítica i Química Orgánica. Recuperado de <http://www.tesisenred.net/bitstream/handle/10803/8988/tesis.pdf?sequence=1> [Consulta 19 may. 2015]
- Pesticide Properties Database (2017). *Bromacil/Diurón/Metalaxil/Hexazinona*. [Base de datos]. Recuperado de <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/es/Reports/384.htm> [Consulta 14 set. 2017]
- Presidencia de la República de Costa Rica. (2017). *Proyecto Integrado de Agua Potable de El Cairo de Siquirres diseñado para 20 años*. Recuperado de <http://presidencia.go.cr/comunicados/2017/02/proyecto-integrado-de-agua-potable-de-el-cairo-de-siquirres-disenado-para-20-anos/> [Consulta 03 mar. 2017]
- Quirós, N., Scott, J., Vega, P., Roa, F. (2012). *Aplicaciones ambientales de la nanotecnología: Desarrollo de un sensor para la detección de contaminantes químicos en aguas superficiales de acueductos rurales y de una metodología para el tratamiento de agua, utilizando nanotubos de carbono*. Recuperado de <https://repositoriotec.tec.ac.cr/bitstream/handle/2238/6292/aplicaciones-ambientales-nanotecnolog%C3%ADa.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- Red Iberoamericana de Potabilización y Depuración del Agua (s.f). *Potabilización de agua: La situación y experiencia en Costa Rica*. Recuperado de http://tierra.rediris.es/hidrored/ebooks/ripda/pdfs/Capitulo_08.pdf [Consulta 16 abr. 2015]
- Red Madrileña de Tratamientos Avanzados para Aguas Residuales con Contaminantes no Biodegradables. (2008). *Aplicación de la ozonización en el tratamiento de aguas: descripción y funcionamiento*. Recuperado de <http://www.madrimasd.org/blogs/remtavares/2008/01/16/82477> [Consulta 29 jul.2018]
- Reforma Reglamento para la calidad del Agua Potable No.n° 39144-S. Art. 1. Diario Oficial La Gaceta. Costa Rica. 1 ago. 2017.
- Reglamento de las Asociaciones Administradoras de Sistemas de Acueductos y Alcantarillados Comunales No. 32529-S., (2005). Diario Oficial La Gaceta. Costa Rica. 5 ago. 2005.

- Reglamento para la calidad del Agua Potable No.º 38924-S. (2018). Diario Oficial La Gaceta. Costa Rica. 3 may. 2017.8.
- Remtavares. (2008). *Aplicación de la ozonización en el tratamiento de aguas: descripción y funcionamiento*. Recuperado de <https://www.madrimasd.org/blogs/remtavares/2008/01/16/82477>
- Revista del Consumidor. (2000). *Calidad de filtros purificadores de agua*. (281): 1-10. Recuperado de https://www.profeco.gob.mx/revista/pdf/est_00/filtrosagua.pdf [Consulta 28 jun. 2017]
- Reyes, V. (2017). La situación de los recursos hídricos en Centroamérica: hacia una gestión integrada. *Global Water Partnership*. Recuperado de http://www.gwp.org/globalassets/global/gwp-cam_files/situacion-de-los-recursos-hidricos_fin.pdf [Consulta 27 oct. 2017]
- Richter, C. (1984). Desinfección. Manual DTIAPA C-5. Evaluación de Plantas de Tratamiento de Agua, tomo I. Lima, CEPIS.
- Rojas Rodríguez, R. (s.f.). *Desarrollo de métodos para la reducción de la contaminación por plaguicidas en aguas subterráneas mediante la adición de residuos orgánicos a los suelos*. (Tesis doctoral). Universidad de Sevilla, España. Recuperado de <https://idus.us.es/xmlui/bitstream/handle/11441/41630/Tesis%20completa%20%28enviar%29.pdf?sequence=1&isAllowed=y> [Consulta 06 dic. 2018]
- Ruepert, C. (2018). *Resultados resumen bromacil milano Milano. 2018 Cru*. Archivo de Microsoft Excel (Comunicado personal)..
- Ruepert, C., Castillo, L., Bravo, V., Fallas., J. (2005). *Vulnerabilidad de las aguas subterráneas a la contaminación por plaguicidas en Costa Rica*. Recuperado de https://www.researchgate.net/publication/308797315_Vulnerabilidad_de_las_aguas_subterranas_a_la_contaminacion_por_plaguicidas_en_Costa_Rica_Estudio_preliminar
- Sala Constitucional de la Corte Suprema de Justicia. (2009). Recurso de Amparo. Exp: 08-004540-0007-CO. Res. N° 2009-09041. Recuperado de <https://vlex.co.cr/vid/-499388114> [Consulta 28 jul. 2018]
- Salazar Quirós, G., Morales Mendoza, N., Morales Gomero, J.C., Rodríguez, J.M., Nair, S., Candal, J., Ponce, S. (2013). *Aplicación de los nanotubos de carbono para la eliminación de metales pesados en aguas*. Recuperado de

- http://www.ulima.edu.pe/sites/default/files/research/files/aplicacion_de_los_nanotubos_de_carbono_para_la_eliminacion_de_metales_pesados_en_aguas_julio_2013.pdf
[Consulta 04 may. 2017]
- SENARA. (2011). Estudio Hidrogeológico, Vulnerabilidad de la parte media y baja de la cuenca de los ríos Peje y Destierro, Cairo y Milano, Limón, Heredia, Costa Rica.
- Servicio Nacional de Aprendizaje. (2011). *Manual de Procedimiento de toma de muestra de agua*. Recuperado de <http://tecnologosencontrolambientalsenacuc.blogspot.com/p/manual-de-procedimiento-de-toma-de.html> [Consulta 5 may. 2015]
- Sibaja, J. (2016). *Siete fuentes de agua se encuentran contaminadas en Pital de San Carlos*. Recuperado de <http://www.teletica.com/Noticias/131568-Siete-fuentes-de-agua-se-encuentran-contaminadas-en-Pital-de-San-Carlos.note.aspx> [Consulta 06 may. 2017]
- Tecnoaqua. (2015) *Aguas de Valencia mejora el agua de Gandía mediante el carbón activado granular*. Recuperado de <https://www.tecnoaqua.es/noticias/20161129/grupo-aguas-valencia-calidad-agua-gandia-carbon-activado-granular#.XAcluGhKjIV> [Consulta 29 nov. 2015]
- U. Sevilla. (s.f.) *Manual del carbón activo*. Máster en Ingeniería del Agua. Recuperado de <http://www.elaguapotable.com/Manual%20del%20carb%C3%B3n%20activo.pdf>
[Consulta 29 jul. 2018]
- Universidad Nacional Abierta y a Distancia. (2006). *Investigación Exploratoria, Descriptiva, Correlacional y Explicativa*. Recuperado de http://datateca.unad.edu.co/contenidos/100104/100104_EXE/leccin_6_investigacin_exploratoria_descriptiva_correlacional_y_explicativa.html [Consulta 21 may. 2015]
- Universidad Nacional de Costa Rica: Poder estudiantil Popular. (s.f) *Comunidad de Siquirres se lanza a la calle por contaminación de piñeras*. Recuperado de <http://asambleadelpueblocr.org/documentos/siquirresalascalles.html> [Consulta 26 feb. 2015]
- Universidad Técnica Delft. (2017). *Adsorption Drinking Water Treatment*. Recuperado de <https://ocw.tudelft.nl/course-lectures/adsorption/> [Consulta 15 dic. 2017]
- Valverde García, A. (s.f). *Extracción con fluidos supercríticos: principios y aplicaciones al análisis de residuos de plaguicidas*. Recuperado de

[http://www.dipalme.org/Servicios/Anexos/anexosiea.nsf/VAnexos/IEA-RP-c6/\\$File/RP-c6.pdf](http://www.dipalme.org/Servicios/Anexos/anexosiea.nsf/VAnexos/IEA-RP-c6/$File/RP-c6.pdf) [Consulta 30 oct. 2017]

Venegas, E. (2017, dic). Entrevista. Capacitación sobre el uso del Carbón Activado en agua potable. Heredia, Costa Rica, Universidad Nacional

VWR. (s.f.) *Charcoal activated for gas chromatography 0,3 - 0,5 mm*. Recuperado de <https://uk.vwr.com/store/product/11228641/charcoal-activated-for-gas-chromatography-0-3-0-5-mm> [Consulta 26 jul. 2017]

Zahoor, M. (2013). Removal of Pesticides from water using granular activated carbon and ultrafiltration membrane: A pilot plant study. *Journal of Encapsulation and adsorption sciences*. (03): 71-76.

Anexos

Anexo 1. Parámetros de calidad del agua. Nivel Cuarto (N4).

RESIDUOS DE PLAGUICIDAS	
PARAMETRO	Valor Máximo Admisible (VMA) µg/L
Plaguicidas. ^(a)	0,10
Plaguicidas organoclorados ^(b)	0,03
Total de plaguicidas. ^(c)	0,50
<p>^(a) Por “Plaguicidas” se entiende: insecticidas orgánicos, herbicidas orgánicos, fungicidas orgánicos, nematocidas orgánicos, acaricidas orgánicos, alguicidas orgánicos, rodenticidas orgánicos, molusquicidas orgánicos, productos relacionados (reguladores de crecimiento) y sus pertinentes metabolitos y productos de degradación y reacción. Sólo es preciso controlar aquellos plaguicidas que sea probable que estén presentes en un suministro dado. De estar presentes en el suministro e implementado el sistema de tratamiento; estos deben ser evaluados con una frecuencia mensual.</p> <p>^(b) Sustancias de uso prohibido en el país, pero que debido a su persistencia en Costa Rica podrían encontrarse en aguas dada su larga vida media en el ambiente y su uso extensivo en épocas anteriores.</p> <p>^(c) Por “Total de plaguicidas”, se entiende la suma de todos los plaguicidas detectados y cuantificados en el procedimiento de control.</p>	

Fuente: Reglamento para la calidad del Agua Potable No. 38924-S (2018).

Anexo 2. Consulta aplicada a las ASADAS de Luisiana y El Cairo.

- 1) ¿Cuál ha sido su percepción y experiencias frente a la problemática de contaminación por la actividad piñera?
- 2) ¿Cuál es su percepción general de la calidad del agua que consume?
- 3) ¿Tienen disposición a una nueva alternativa de mitigación?
- 4) ¿Qué soluciones se han planteado para mejorar la situación?

Anexo 3. Determinación de multi-residuos de plaguicidas en muestras de agua (superficial, subterránea, etc).

Las muestras de agua superficial se analizaron mediante dos técnicas: cromatografía de gases con detector de masas (GC-MS) y cromatografía líquida con detector de masas (UPLC-MS/MS), previo en ambos casos a una extracción con fase sólida (SPE).

Extracción fase sólida para cromatografía de gases (SPE-GC)

La muestra de agua fue extraída mediante extracción por fase sólida (SPE). Se utilizó un cartucho Isolute ENV+ (200 mg / 6 mL), previamente acondicionado. La muestra se agitó y se hizo pasar a través del cartucho. Al finalizar, se secó el cartucho y se eluyó con acetato de etilo. El extracto se concentró con nitrógeno y se cambió a isooctano. El volumen final del extracto fue de alrededor 0,25 mL.

Análisis con cromatografía de gases con detector de masas (GC-MS)

El extracto en isooctano fue analizado mediante cromatografía de gases Agilent 7890A con detector de masas 5975C, con automuestreador CTC-Combipal y acoplado al programa Chemstation para la adquisición de los datos en modo de monitoreo selectivo (SIM) y modo escaneo (TIC).

La columna analítica usada fue una BPX 35 (30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m) (SGE, EEUU), con el siguiente programa de temperatura 80°C (1 min), 15°C/min 180 °C (5 min), 2°C/min 200 °C (0 min), 10°C/min 300°C (10 min.). El inyector se ajustó a 230 °C y la interface a 280°C. El gas de arrastre fue helio (5.0). El volumen de inyección fue 2 μ L en modo splitless durante 60 s.

Extracción fase sólida para cromatografía líquida (SPE-LC)

La muestra de agua fue extraída mediante extracción por fase sólida (SPE). Se utilizó un cartucho Isolute ENV+ (200 mg / 6 mL), previamente acondicionado. La muestra se agitó y se hizo pasar a través del cartucho. Al finalizar, se secó el cartucho y se eluyó con solo metanol o con metanol y después acetato de etilo. El extracto se

concentró a metanol/agua (10:90 V/V o 40:60 V/V). El volumen final del extracto fue alrededor de 0,5 mL.

Análisis con cromatografía líquida con detector de masas (UPLC-MS/MS)

El extracto en metanol/agua se analizó mediante cromatografía líquida de alta resolución Waters Acquity UPLC H-Class y con un detector de masas-masas Waters XEVO T-QS Micro, acoplado al programa Masslynx para la adquisición de los datos mediante monitoreo de reacciones múltiples MRM con una interfase electrospray en modo de ionización positivo (ESI+).

La columna analítica usada fue una BEH C18 1,7 μm , 2,1 x 100 mm (Waters), a 45 °C. Se aplicó una fase móvil de: A = agua con 0,1 % de ácido fórmico y 1 mM de acetato de amonio y B metanol con 0,1 % de ácido fórmico y 1 mM de acetato de amonio y con un flujo total de 0,4 mL/min, con el siguiente gradiente:

Tiempo	A	B
min	%	%
0,0	90	10
0,5	90	10
11,0	10	90
13,0	10	90
13,1	90	10
15	90	10

El auto-muestreador estaba a 10 °C y el volumen de inyección fue de 5 μL .

Las condiciones del detector de masas fueron: el gas de colisión fue argón 99,995%, de desolvatación (900 L/h) de nebulización y de cono (150 L/h), nitrógeno. Las temperaturas de la interfase y de la fuente fueron 500°C y 150°C respectivamente. Las condiciones de MRM para los voltajes de cono y de la celda de colisión fueron optimizadas para cada plaguicida específico y se definieron por lo menos dos transiciones por plaguicida.

Cuantificación

Los plaguicidas incluidos en los dos métodos se identificaron y cuantificaron mediante la inyección de patrones de plaguicidas a diferentes concentraciones y curvas de calibración.

Informe de análisis

En el informe de análisis se indica los plaguicidas incluidos en el análisis, el método respectivo (GC-MS o UPLC-MS/MS) que se utilizó para identificar y cuantificar cada plaguicida. En el informe se reporta por cada plaguicida el límite de cuantificación utilizado (**LC**). Se reportan las concentraciones de los plaguicidas detectados encima de su límite de cuantificación en $\mu\text{g/L}$ (microgramos por litro). Los plaguicidas detectados positivamente pero inferior a su límite de cuantificación son reportados como trazas (**T**). Los plaguicidas no detectados se reportan como *n.d.*

Referencia

Métodos de elaboración propia basados en:

Determination of Moderate-Use Pesticides and Selected Degradates in Water by C-18 Solid-Phase Extraction and Gas Chromatography/Mass Spectrometry Water-Resources Investigations Report 01-4098 (O-2002-01) U.S. Geological Survey National Water Quality Laboratory (USGS-NWQL)

Shoemaker, J. A. and D. R. Tettenhorst. Method 540. Determination of Selected Organic Chemicals in Drinking Water by Solid Phase Extraction and Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry (LC/MS/MS). U.S. Environmental Protection Agency, Washington, Dc, 2013

Anexo 4. Procedimiento para concentración de muestras.

Pasos para la concentración de las muestras tomadas en el experimento de flujo constante:

1. Se descongeló cada uno de los tubos de 45 mL que contenían las muestras tomadas en el experimento de flujo constante.
2. Se pesó cada tubo lleno con la muestra, posteriormente de la descongelación.
3. Se pesó el tubo de concentración vacío al que se va a pasar la muestra.
4. Después de concentrar con flujos de nitrógeno, el tubo de concentración debe pesarse con la muestra, como lo indica en el paso 5 de la sección Concentración de la muestra con flujos de nitrógeno.

Acondicionamiento del cartucho

1. Se colocó el cartucho al vacío en el manifold.
2. Se realizaron 2 lavados con metanol (5 mL en total). Nota: el residuo que se genere del enjuague con metanol, debe ser puesto en el recipiente de residuos del metanol.
3. Se efectuó un lavado con agua Milli Q, haciendo pasar 3 mL. Se debe dejar húmedo.

Concentración de la muestra en fase sólida.

1. Se hizo pasar la muestra por el cartucho.
2. Se realizó 2 lavados con agua Milli Q, al tubo que contenía la muestra y se vertieron en el cartucho.
3. Se tomó el cartucho y se centrifugó por 5 min a 5000 rpm.
4. Se colocó el cartucho al vacío en el manifold por 5 min.
5. Se realizaron dos lavados de 2 mL (4 mL en total) de metanol, éstos deben de caer por gravedad al tubo de concentración que anteriormente se pesó.

Concentración de la muestra con flujos de nitrógeno.

Antes de efectuar este último paso, el tubo de concentración debe estar en baño maría a 35 °C (no sobrepasar los 40°C).

1. Se concentró la muestra aplicando flujos de nitrógeno.
2. Se abrieron las llaves (válvulas) y con una pipeta pasteur se inyectó nitrógeno gaseoso, para vaporizar el metanol.

3. Se realizó el paso anterior hasta que quedara una gota en el tubo de concentración.
4. Se agregaron 500 ul de MeOH: H₂O 4:6.
5. Se pesó el tubo de concentración con la muestra.
6. Se trasvasó a un vial de inyección.
7. Se analizó la muestra con el instrumento HPLC.

Anexo 5. Extracto del procedimiento de gestión de residuos del LAREP, código PT-GR-005.

1.1.1. Residuos peligrosos

- 1- Los residuos peligrosos se acumulan en botellas de vidrio de 4 L color ámbar, individualmente según el tipo de residuo: con compatibilidad química, física, biológica o microbiológica.
- 2- Nunca se acumulan residuos de sustancias incompatibles o de diferentes propiedades químicas, en un mismo recipiente. Se toma en cuenta la información del Anexo C. Además, si existen dudas, antes de mezclar residuos en un mismo recipiente, se recomienda revisar las hojas de seguridad correspondientes.
- 3- Antes de utilizar las botellas como contenedores para almacenaje de residuos peligrosos, se asegura que se encuentren libres de contaminantes químicos u orgánicos, que las tapas permitan el cierre hermético y que estén en buen estado (sin fisuras o quebraduras).
- 4- Cada botella de almacenamiento se identifica con la etiqueta del inventario de residuos (PL-GR-005 R-01) correspondiente a la sustancia a acumular. En la misma se indica toda característica importante del residuo como tipo de sustancia, peligrosidad, fecha en que inicia la acumulación, entre otros, según como se indica en el Anexo B.
- 5- Nunca se acumulan sustancias en una botella sin etiquetar.
- 6- No se acumulan residuos por periodos mayores a 2 años, desde iniciada la acumulación.
- 7- Las botellas se llenan hasta un máximo del 80% de su capacidad; posterior a esto o se les da un tratamiento adecuado o se almacenan en la bodega de almacenamiento ubicada fuera del laboratorio.
- 8- Los residuos peligrosos se acumulan, únicamente, en gabinetes de almacenamiento de sustancias químicas específicos para los tipos de sustancias. Además, dichos gabinetes se encuentran en buenas condiciones y debidamente rotulados con la información de peligrosidad correspondiente.
- 9- Las puertas de los gabinetes de almacenamiento se mantienen siempre cerradas cuando no se están utilizando.

10- No se utiliza más del 50% del área física en los gabinetes de almacenamiento para la acumulación de residuos.

Anexo C:

Sustancias químicas incompatibles

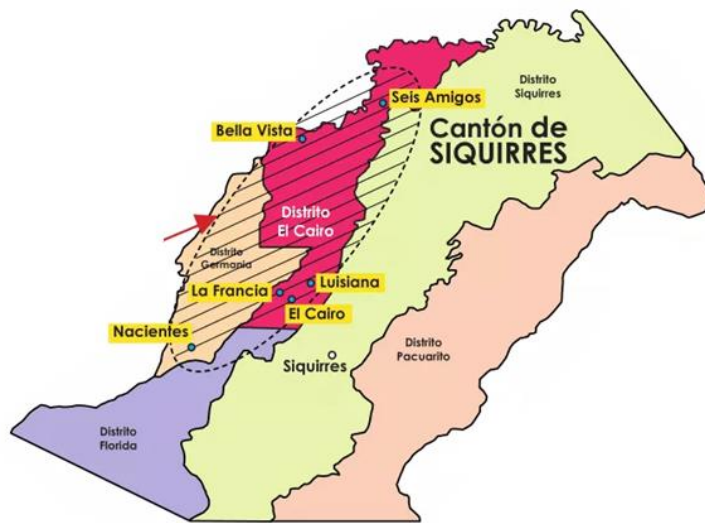
- Ácidos y bases

- Nunca se mezclan ácidos y bases
- Ácidos y bases se almacenan por separado en recipientes y gabinetes resistentes a la corrosión
- Químicos oxidantes
- Algunos oxidantes: cromatos y dicromatos, halógenos y agentes de halogenación, peróxidos y peróxidos orgánicos, ácido nítrico y nitratos, cloratos y percloratos, y permanganatos y persulfatos.
- No se mezclan oxidantes con disolventes inflamables.
- No se deben almacenar oxidantes junto con oxidantes álcalis, azidas, nitritos, compuestos orgánicos (incluyendo el ácido acético), metales en polvo y carbón activado.
- Se debe evitar el contacto entre oxidantes y materiales combustibles comunes como papel, tela y madera.

-Compuestos reactivos al agua

- No se mezcla agua con: ácidos inorgánicos, soluciones básicas, alcoholes, metales alcalinos, metales alcalinotérreos, anhídridos, ciertos carburos, hidruros, hidrosulfito de sodio y similares.
- Solo se saca de almacenamiento la cantidad (del compuesto reactivo al agua) necesaria para realizar el procedimiento. En el momento en que se suspenda su uso, se regresa nuevamente al gabinete de almacenamiento.

Anexo 6. Ubicación del Proyecto Integrado de Agua Potable de El Cairo, Siquirres



Fuente: Presidencia de la República, 2017.

Anexo 7. Muestreo de agua en Milano, 2015



Anexo 8. Extracción en fase sólida de las muestras de agua.



Anexo 9. Entrevista Representante de Continex, 2017.

1. ¿Cuáles son las características y el tipo de CA que manejan?

Manejan dos tipos, uno en polvo y el otro granular. Los minerales con los que trabajan son hulla bituminosa y lignito, este último se asegura que es el mejor para crear CA.

2. ¿Tamaño de partículas (diámetro)?

Para el carbón en polvo el tamaño de las partículas son inferiores a 0,18 mm, y en el caso del granular son mayores.

3. ¿Qué tipo de CA recomiendan para experimentos de agua con plaguicidas?

Se recomienda el carbón en polvo. Además, se recomienda realizar desinfección y luego proceder a la filtración.

4. ¿Manejan pequeñas presentaciones de CA?

Ellos no manejan presentaciones pequeñas, solamente tienen sacos de 25 kg, y tienen un costo entre los 75.000 a los 100.000 colones.

5. ¿Es necesario realizar un lavado al CA antes de aplicar?

Sí se recomienda. Para lo que es la columna se sugiere dejar un vacío de 30 %, y el otro 70% con el Carbón.

6. ¿Tienen antecedentes sobre uso del CA en agua con plaguicidas?

Sí, pero en aguas residuales. También el AyA es consumidor de Carbón Activado Granular.

7. ¿Cuántas veces se puede reutilizar el CA (ciclo de vida)?

El promedio del ciclo de vida es de 5 años. Se pueden realizar retro lavados dependiendo de la calidad del agua con que se trabaje, se recomienda hacerlo una vez a la semana, para alargar vida útil.

8. ¿Tienen alguna recomendación o cuidado antes durante y después de la aplicación?

Con el carbón en polvo se debe de utilizar mascarilla, ya que las partículas finas pueden perjudicar el sistema respiratorio. También se recomienda no almacenar al lado de oxidantes, ya que es carburante y puede desencadenar combustión.

9. ¿Cómo se determina su eficiencia?

La granulometría cambia, y va perdiendo su eficiencia con el tiempo. Sin embargo, entre más activado se encuentre, tendrá mayor eficiencia. Es posible certificar y asegurar su eficiencia, tomando en cuenta su tiempo de almacenamiento y el estado de su envoltura.

10. ¿En términos de remoción de plaguicidas, recomiendan algún rango de tiempo de contacto?

Se recomienda que en la columna existan al menos 7 min de contacto, para garantizar adsorción.

Anexo 10. Masas de CA obtenidas en experimento estacionario con bromacil y con mezcla de plaguicidas.

Grupos de masas (mg)	N° de frascos	Masas obtenidas (mg)	Código de muestra
10	1A	10	17-597
	1B	10,2	17-598
	1C	10,1	17-599
20	2A	20,5	17-600
	2B	20	17-601
	2C	20	17-602
30	3A	30,2	17-603
	3B	30,1	17-604
	3C	30	17-605
0	Blanco	0	17-606

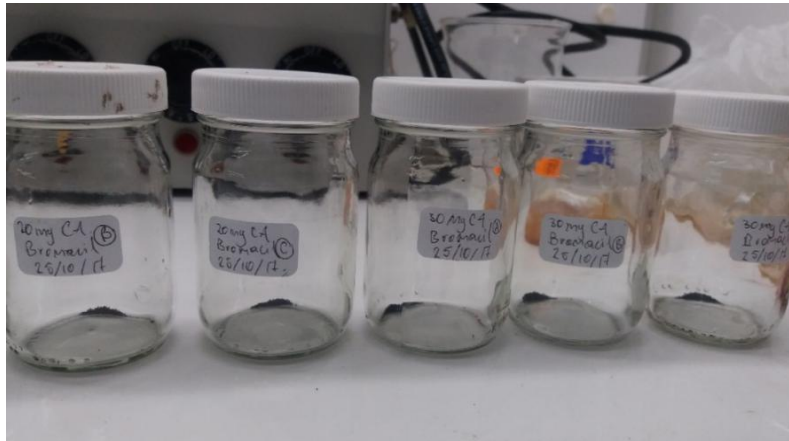
Fuente: Elaboración propia, 2017.

Grupos de masas (mg)	N° de frascos	Masas obtenidas (mg)	Código de muestra
10	1A	10	17-576
	1B	10,5	17-577
	1C	10,1	17-578
20	2A	20	17-579
	2B	20,2	17-580
	2C	20	17-581
30	3A	30,1	17-582
	3B	30,3	17-583
	3C	30,6	17-584
0	Blanco	0	17-585

Fuente: Elaboración propia, 2017.

Anexo 11. Experimento estacionario.

- Frascos con masa conocida de CA, listos para agregar solución de plaguicida.



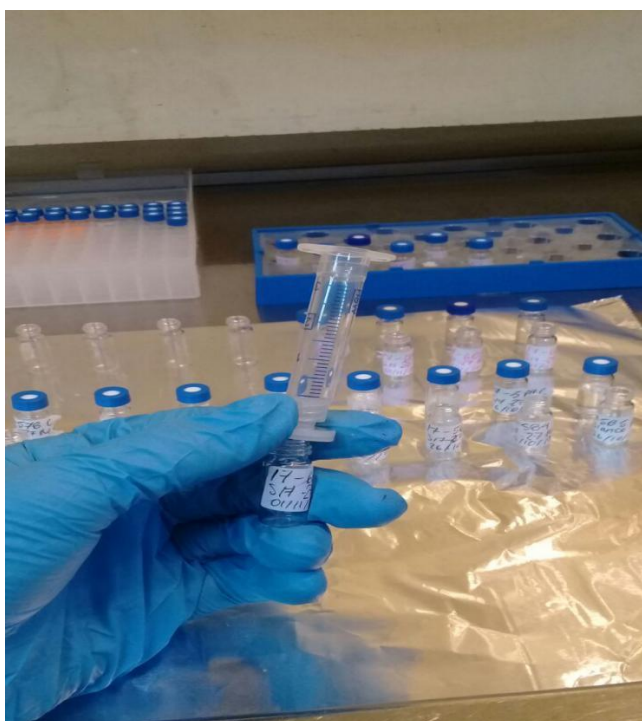
- Preparación de soluciones de plaguicidas en Agua UV.



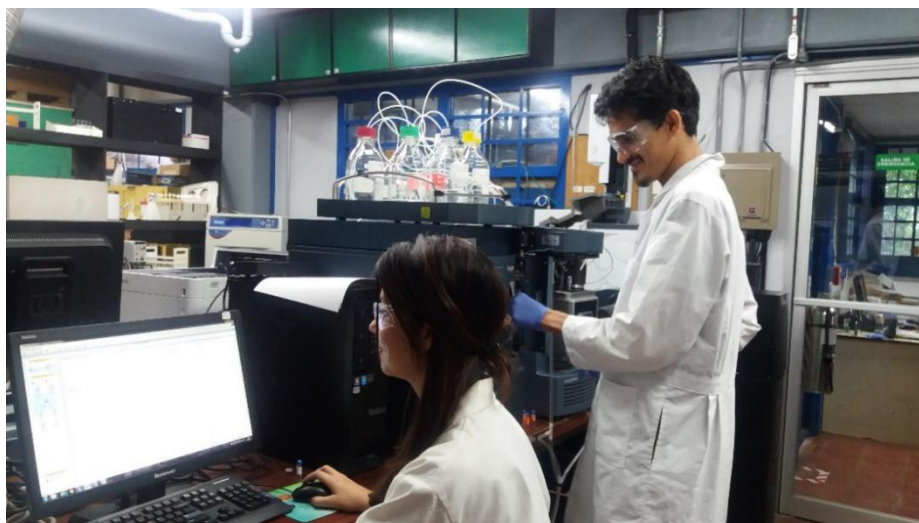
- Preparación de viales de inyección para filtrar.



- Filtración de muestras para inyectar en el HPLC



- Utilización del Instrumento HPLC para el análisis de las muestras.



Anexo 12. Concentraciones de bromacil encontradas en experimento estacionario.

Masas aplicadas de Carbón Activado (mg)	Código de muestra	Concentraciones ($\mu\text{g/mL}$)	Concentración promedio ($\mu\text{g/mL}$)
10	17-597	6,70	9,33
	17-598	11,06	
	17-599	10,25	
20	17-600	1,14	1,20
	17-601	1,25	
	17-602	1,22	
	17-603	0,30	
30	17-604	0,36	0,33
	17-605	0,34	

Fuente: Elaboración propia, 2017.

Anexo 13. Concentraciones de mezcla de plaguicidas encontradas en experimento estacionario.

Masas aplicadas de CA (mg)	Código de muestra	Concentración (µg/mL)			Concentración Promedio (µg/mL)		
		Diurón	Metalaxil	Hexazinona	Diurón	Metalaxil	Hexazinona
10	17-576	0,02	2,35	7,38			
	17-577	0,03	2,10	6,56	0,02	2,03	6,63
	17-578	0,02	1,64	5,94			
20	17-579	0,01	0,36	3,31			
	17-580	0,01	0,28	2,51	0,01	0,32	2,93
	17-581	0,01	0,31	2,97			
30	17-582	0,01	0,09	0,79			
	17-583	0,00	0,09	0,60	0,00	0,08	0,69
	17-584	0,00	0,07	0,69			

Fuente: Elaboración propia, 2017.

Anexo 14. Cálculo de constantes Kf y 1/n con datos experimentales.

Primero se realizó un cuadro con las diferentes variables a tomar en cuenta para formar la gráfica, donde:

M: Masa

Co: Concentración Inicial

Ce: Concentración Final

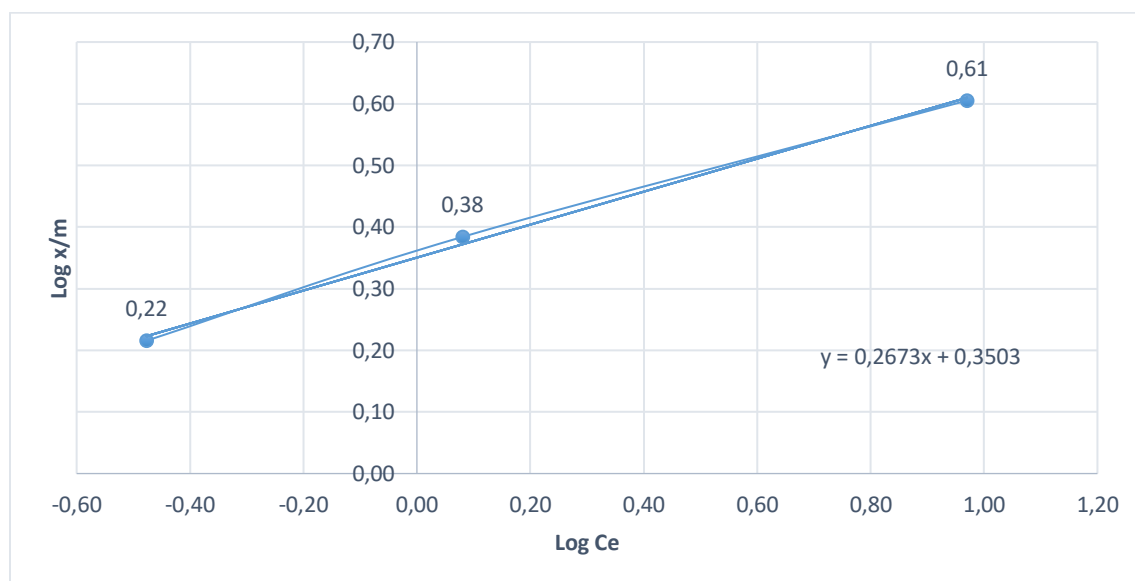
x/m: Masa de adsorbato / masa de CA (Co-Ce/M)

Variables del experimento estacionario con bromacil, para crear isoterma de Freundlich:

M (mg)	Co (mg/L)	Ce (mg/L)	x/m	Log Ce	Log x/m
10	49,61	9,33	4,03	0,97	0,61
20	49,61	1,20	2,42	0,08	0,38
30	49,61	0,33	1,64	-0,48	0,22

Fuente: Elaboración propia, 2017.

Posteriormente, se efectuó la gráfica con los valores de Log Ce en el eje x y los valores de Log x/m en el eje y.



Fuente: Elaboración propia, 2017.

Luego, con la ayuda de la ecuación de la recta generada, se calcularon las 2 constantes:

	Bromacil	Diurón	Metalaxil	Hexazinona
Ecuación	$y = 0,2673x + 0,3503$	$y = 0,5826x + 1,0477$	$y = 0,3339x + 0,5745$	$y = 0,4084x + 0,2575$
a=log K	0,3503	1,0477	0,5745	0,2575
K	2,24	11,16	3,75	1,81
b=1/n	0,2673	0,5826	0,3339	0,4084

Anexo 15. Ecuación para despejar masa requerida en el experimento de flujo constante.

Esta ecuación es producto de la igualación de las ecuaciones de representación de equilibrio y de la isoterma de Freundlich:

$$-\frac{V}{M} = \frac{KfC_e^{\frac{1}{n}}}{(C_e - C_o)}$$

Donde,

C_o = Concentración inicial (mg/L).

C_e = Concentración final de equilibrio (mg/L).

V = Volumen (L).

M = Masa (g).

K_f = Factor de capacidad de Freundlich (mg/g)(L/mg)^{1/n}

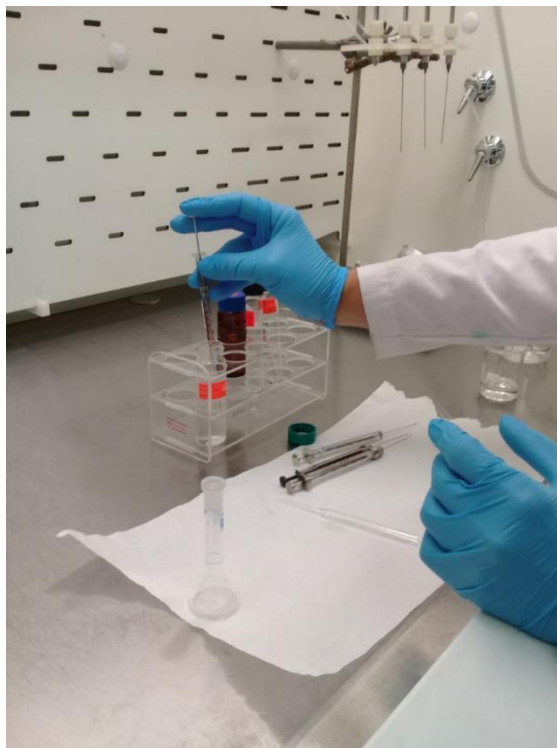
1/n= Parámetro de intensidad de Freundlich.

Anexo 16. Cálculo de masas de CA requerido para cada plaguicida, aplicando la ecuación de Freundlich.

Plaguicidas	Despeje de fórmula	Masa (g)
Bromacil	$\frac{V}{M} = \frac{2,24 * 0,05^{[0,27]}}{(0,05 - 2,5)}$	1,6365
Diurón	$\frac{V}{M} = \frac{11,16 * 0,05^{[0,58]}}{(0,05 - 7,32)}$	0,2802
Metalaxil	$\frac{V}{M} = \frac{3,75 * 0,05^{[0,33]}}{(0,05 - 4,45)}$	0,6515
Hexazinona	$\frac{V}{M} = \frac{1,81 * 0,05^{[0,40]}}{(0,05 - 17,93)}$	0,4097

Anexo 17. Experimento de flujo constante.

- Preparación de solución acuosa con plaguicidas para experimento de flujo constante.



- Puesta en marcha del sistema de remoción con CA-1.



- Preparación de los cartuchos en fase sólida con MeOH al vacío.



- Pesaje de muestra descongelada para la determinación del volumen.



Anexo 18. Toma de muestras al final del sistema con CA-1.

Número de muestra	Rango de horas de muestreo
1	5:40 – 5:57 p.m.
2	1:08 – 1:30 p.m.
3	6:30 – 6:53 p.m.

Fuente: Elaboración propia, 2018.

Anexo 19. Toma de muestras al final del sistema con CA 2 y en solución madre.

Código de muestra solución madre	Tiempo (h)	Código de muestra a la salida del sistema	Tiempo (h)
18-313	0	18-320	0
18-314	14	18-321	25
18-315	25	18-322	48
18-316	49	18-323	72
18-317	73	18-324	95
18-318	96	18-325	114
18-319	114	18-326	119