

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE COSTA RICA
ESCUELA DE QUÍMICA
CARRERA DE INGENIERÍA AMBIENTAL

Proyecto Final de Graduación para optar por el grado de Licenciatura en Ingeniería
Ambiental

**“Evaluación de la presencia de carbamazepina en dos drenajes expuestos a aguas
residuales domésticas para estimar el riesgo de contaminación por lixiviación en aguas
subterráneas”**

María José Araya Leitón

CARTAGO, diciembre, 2020

TEC | Tecnológico de Costa Rica
Ingeniería Ambiental

“Evaluación de la presencia de carbamazepina en dos drenajes expuestos a aguas residuales domésticas para estimar el riesgo de contaminación por lixiviación en aguas subterráneas”

Informe presentado a la Escuela de Química del Instituto Tecnológico de Costa Rica como requisito parcial para optar por el título de Ingeniera Ambiental con el grado de licenciatura

Miembros del tribunal

MLGA. Aura Ledezma Espinoza
Directora

Dr. Federico Masís Meléndez
Co-Director

Dr. Ricardo Starbird Pérez
Lector 1

Dra. Nancy Ariza Castro
Lectora 2

Msc. Diana A. Zambrano Piamba
Coordinadora COTRAFIG

MLGA. Ricardo Coy Herrera
Director Escuela de Química

Msc. Ana Lorena Arias Zúñiga
Coordinadora Carrera de Ingeniería Ambiental

DEDICATORIA

A mi maestro de música de la escuela por incentivar mi creatividad,
me gustaría recordar su nombre.

A mi profesor de matemáticas del colegio Marvin Abarca Fuentes
por tantas horas de razonamiento en conjunto.

A mi tutora de tesis Aura Ledezma Espinoza
por cultivar mi paciencia y la seguridad en mí misma.

AGRADECIMIENTOS

En esta ocasión agradezco a la educación pública por desviarme el destino y a todas las personas que hicieron de mis años de Universidad una etapa inolvidable. Para la educación pública de Costa Rica un aplauso, recuerdo aún, en un aula esquina de los barrios del sur de San José, mi primer día de escuela. Para el Instituto Tecnológico de Costa Rica gracias por la disciplina sembrada, su excelencia, apoyo y componentes. Dentro de esos agradezco a los profesores por brindarme su conocimiento, principalmente a la Máster Aura Ledezma por todo el apoyo brindado, tanto académicamente como en la enseñanza de ser valiente y dar siempre la mejor versión de uno mismo, aún con grandes retos. También quiero agradecer al PhD Federico Masís por ser mi asesor en el área de Física Ambiental de Suelos y a su ingenio para inventar cosas, como un ratoncito de laboratorio. A Laura Quesada por ser una excelente profesora, y a todos los demás profesionales que enriquecieron mi perfil académico. A mi novio, programador favorito y mucho más, Carlos Hernández por tanto amor, tanta comprensión, esfuerzo y por haber entendido toda mi tesis. A todas mis lindas amigas de la Universidad, no me cabrían en estas páginas las anécdotas y momentos que atesoro, Moniquita (Mónica Chavarría), mi otra María (María Fernanda Chacón), Caro la intensa Vindas y Vale Calvo. Finalmente, a mi abuelita Doris por tener tanta ilusión en mis estudios, a mi papá Tony y al resto de mi familia que estuvo ahí de soporte cuando lo necesité.

TABLA DE CONTENIDO

1.	INTRODUCCIÓN	9
2.	OBJETIVOS	11
2.1	OBJETIVO GENERAL	11
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	11
3.	REVISIÓN DE LITERATURA	13
3.1	CONTAMINANTES ORGÁNICOS EMERGENTES	13
3.1.1	CARBAMAZEPINA	14
3.2	SISTEMAS DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES Y LA REMOCIÓN DE FÁRMACOS	15
3.2.1	TECNOLOGÍAS AVANZADAS PARA LA REMOCIÓN DE FÁRMACOS EN AGUA RESIDUAL	16
3.2.2	SUELO COMO UNIDAD DE TRATAMIENTO Y SU INTERACCIÓN CON RESIDUOS FARMACÉUTICOS	17
3.3	SITUACION ACTUAL EN COSTA RICA	18
3.3.1	SISTEMAS DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES	18
3.3.2	REPORTE DE EXISTENCIA DE CONTAMINANTES EMERGENTES	19
4.	MATERIALES Y MÉTODOS	21
4.1	MATERIALES	21
4.2	DESCRIPCIÓN DEL SITIO DE ESTUDIO Y CAMPO DE DRENAJE	21
4.3	ESCOGENCIA DEL FÁRMACO EN ESTUDIO	25
4.4	RETENCIÓN DE CARBAMAZEPINA EN DOS SUBSUELOS UTILIZADOS COMO SISTEMAS DE ADSORCIÓN.	25
4.4.1	VALIDACIÓN DE LA METODOLOGÍA DE EXTRACCIÓN DE CARBAMAZEPINA EN FASE SÓLIDA	25
4.4.2	ISOTERMAS DE ADSORCIÓN	26
4.4.3	PROCEDIMIENTO DE EXTRACCIÓN DE FÁRMACOS EN FASE SÓLIDA CON OASIS HLB	27

4.4.4	CUANTIFICACIÓN DE CARBAMAZEPINA POR CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA DE ALTA RESOLUCIÓN.	27
4.5	ANÁLISIS DE LA DINÁMICA ESPACIO TEMPORAL DE LA CARBAMAZEPINA EN DOS CAMPOS DE DRENAJE PARA AGUA RESIDUAL DOMÉSTICA	28
4.5.1	RECOLECCIÓN DE MUESTRAS DE AGUA RESIDUAL PARA MONITOREO AMBIENTAL	28
5.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	30
5.1	CAPACIDAD DE RETENCIÓN DE CARBAMAZEPINA EN DOS SUBSUELOS UTILIZADOS COMO SISTEMAS DE ADSORCIÓN	30
5.2	ANÁLISIS DE LA DINÁMICA ESPACIO TEMPORAL DE LA CARBAMAZEPINA EN DOS CAMPOS DE DRENAJE DE AGUA RESIDUAL DOMÉSTICA	32
6.	CONCLUSIONES	37
7.	RECOMENDACIONES	39
8.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	40
9.	APÉNDICES	45
10.	ANEXOS	51

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Distribución de tecnologías de tratamiento de aguas residuales según cantidad de PTAR y capacidad instalada. LAAE: Lodos Activados con Aireación; Anaerobia: Incluye tratamientos como UASB (Reactores Anaerobios de Flujo Ascendente) y FAFA (Filtros Anaerobios de Flujo Ascendente); Lagunar: Lagunas Facultativas; IFAE: Sistema Integrado de Lodos Activados.	18
Figura 3.2. Drenaje Séptico. Fuente: Manual de instalación de fosa séptica y construcción de drenajes del Instituto Costarricense de Acueductos y Alcantarillados. Utilización de grava 3° de 5 cm de diámetro como material de drenaje.	19
Figura 4.1. Descripción de la Estación Experimental para el monitoreo de CBZ en el campo de drenaje mediante (a) su ubicación (b) laboratorio móvil y (c) resguardo de muestras.	22
Figura 4.2. Diagrama general del campo de drenaje con dos zanjas de percolación y subsuelos.....	23
Figura 4.4. Corte transversal y características de diseño para la zanja de percolación 1....	24
Figura 4.5. Corte transversal y características de diseño para la zanja de percolación 2....	24
Figura 4.6. Simbología de materiales y ubicación de puntos de muestreo.....	28
Figura 4.7. Ubicación de lisímetros de succión según perfil transversal para la zanja de percolación 1. Escala 5:1.....	29
Figura 4.8. Ubicación de lisímetros de succión según perfil transversal para la zanja de percolación 2. Escala 5:1.....	29
Figura 5.1. Comparación del ajuste de adsorción de CBZ en los subsuelos S_{f-1} y S_{arci} según el (a) modelo experimental y el (b) comportamiento del modelo teórico [40]. (Error según desviación estándar de muestras por duplicado).	30
Figura 5.2. Concentraciones ambientales de carbamazepina encontradas en el primer período de muestreo según en (a) corte longitudinal de zanja 1 y (b) corte longitudinal de zanja 2.	34
Figura 5.3. Lluvia diaria acumulada vs Evapotranspiración para fechas de recolección de muestras en monitoreos 1 y 2.	36

LISTA DE CUADROS

Cuadro 4.1. Tratamientos aplicados en la validación del método de extracción de CBZ en fase sólida.	26
Cuadro 5.2. Concentraciones Ambientales en (ng/L) de carbamazepina en puntos de muestreo de los dos campos de drenaje.....	32

LISTA DE SIGLAS Y ACRÓNIMOS

AC	Agua Cargada con CE 716 $\mu\text{S}/\text{cm}$
AOPs	Procesos de Oxidación Avanzada
AyA	Instituto Costarricense de Acueductos y Alcantarillados
CBZ	Carbamazepina
CE	Conductividad Eléctrica
CHISE	Código de Instalaciones Hidráulicas y Sanitarias para Edificaciones
COEs	Contaminantes Orgánicos Emergentes
DBO ₅	Demanda Biológica de Oxígeno
DBO	Demanda Química de Oxígeno
EE	Estación Experimental
FP	Flujo Preferencial
FAO	Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura
IRET	Instituto Regional de Estudios en Sustancias Tóxicas
ITCR	Instituto Tecnológico de Costa Rica
K _F	Coefficiente de distribución de Freundlich
LAMAB	Laboratorio de Monitoreo Ambiental y Bioanalítica
MeOH	Metanol
PPB	Partes por billón
PPCPs	Productos Farmacéuticos y de Cuidado Personal
PPT	Partes por trillón
PTAR	Planta de Tratamiento de Agua Residual
TEC	Instituto Tecnológico de Costa Rica
Z1	Zanja de Percolación 1
Z2	Zanja de Percolación 2

RESUMEN

El suelo como unidad de tratamiento es altamente utilizado en Costa Rica para la disposición de aguas residuales domésticas en sistemas de drenaje. La complejidad de los procesos de transformación y niveles de concentración de contaminantes en el suelo, hacen que los reportes de estudios en esta matriz sean limitados. La contaminación por residuos de fármacos en el ambiente es un problema de creciente preocupación, debido a su bioactividad y capacidad de alcanzar cuerpos de agua, lo que representa un riesgo potencial para el ambiente y salud humana. En este estudio, se evaluó la presencia y capacidad de retención del anticonvulsivo-antidepresivo carbamazepina en dos drenajes expuestos a aguas residuales domésticas de la zona urbana de Cartago, tratadas previamente vía sedimentación. En campo, se analizó la dinámica espacio temporal del contaminante en dos tipos de drenaje compuestos por zanjas de percolación con estructura en medio granular de piedra cuarta (25-4,75 mm) y quintilla (9,5-2,36 mm), y subsuelos propios del sitio de estudio. Se encontró que para los suelos arcilloso (64% arcilla) y franco-limoso (57% limo) evaluados, la adsorción de la carbamazepina fue independiente de la clase textural según el modelo de Freundlich aplicado. En el monitoreo ambiental se encontraron a nivel del agua del suelo, concentraciones de 1,45 a 18,28 ng/L del fármaco a lo largo de un período de muestreo activo de 8 meses. Se pudo determinar una actividad de biorremediación producto de la formación y crecimiento de biomat en las zanjas de percolación. Este estudio brinda una visión inicial de la potencial contaminación por fármacos en algunos de los suelos más comunes de nuestro país y puede utilizarse como guía para futuras investigaciones que evalúen el riesgo de su lixiviación a mantos acuíferos.

Palabras clave: Carbamazepina, Suelo, Agua residual, Agua subterránea, Adsorción, Lixiviación.

ABSTRACT

Soil as a treatment unit is highly used in Costa Rica for domestic wastewaters disposal coupled to drainage systems. Studies in the process and concentration of pollutants in soil are complex, thus their number of reports are limited. The contamination by pharmaceutical products in the environment is a problem of growing concern, due to its bioactivity and ability to reach water resources, then to be a potential risk to the environment and human health. This study assessed the presence and retention capacity of anticonvulsant-antidepressant carbamazepine in two drainages, exposed to domestic wastewater from an urban area of Cartago, previously treated via sedimentation. In field work, the spatial-temporal dynamics of the drug was analyzed in the two types of drainage made up of percolation trenches with a granular structure of “cuarta” (25-4,75 mm) and “quintilla” (9,5-2,36 mm) stone, and subsoils typical of the site. As a result, for the clay (64% clay) and silty-loam soils (57% loam) evaluated, the retention was independent of the textural class according to Freundlich model. Occurrence of carbamazepine at soils levels was found to concentrations of 1,45 to 18,28 ng/L during 8-month sampling. It was possible to determine a bioremediation activity resulting from the formation and growth of biomat at percolation trench. This study provides an initial vision of the potential contamination by drugs in some of the most common soils in our country and can be used as a guide for future research to evaluate the risk of its leaching into aquifers.

Key words: Carbamazepine, Soil, Wastewater, Groundwater, Adsorption, Leaching.

1. INTRODUCCIÓN

La incorporación de fármacos a la canasta básica de la población mundial va en aumento, e incluye una alta variedad que va desde antibióticos, analgésicos, esteroides, hasta la introducción de antidepresivos de uso frecuente [1]. Los residuos de fármacos han sido reconocidos como contaminantes emergentes dado que no son comúnmente monitoreados en el ambiente, pero presentan el potencial de ingresar al mismo y causar efectos adversos al ambiente y salud humana [2]. Su alta tasa de consumo y baja remoción en los sistemas de tratamiento, hacen que estas sustancias químicas entren en contacto con el ambiente, especialmente debido al vertido de aguas residuales en las distintas matrices ambientales como el suelo y cuerpos de aguas superficiales o subterráneas. [3].

El estudio de contaminación por fármacos en el suelo es una herramienta importante para determinar el riesgo de contaminación de aguas subterráneas y su efecto en los organismos de los ecosistemas expuestos. Aunque la investigación es limitada, algunos estudios han demostrado la presencia de fármacos en el suelo [4]–[8]. La Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO) describe la importancia del estudio de fármacos en el suelo por su asociación a problemas como la resistencia antimicrobiana (RAM) y toxicidad crónica sobre los organismos expuestos [9]. Un ejemplo de investigaciones relacionadas con este tema es la descrita por Shuai *et al.* [10] en la que se reporta la presencia de genes de resistencia a antibióticos en suelos de cultivo de maní, maíz y soya en China.

Uno de los fármacos utilizado como trazador de contaminación en múltiples matrices ambientales debido a su alta persistencia es la carbamazepina (CBZ) [11]. Esta sustancia se utiliza como tratamiento para el control de convulsiones epilépticas y enfermedades mentales como la bipolaridad y depresión. Múltiples estudios han revelado la presencia de CBZ en aguas residuales, una de las principales fuentes de contaminación del suelo [12]. Resultados descritos como los de Williams *et al.* [6] demuestran la presencia de este fármaco en zonas de recarga de mantos acuíferos, lo que supone un potencial riesgo para los ecosistemas y la calidad del recurso para el consumo humano.

A nivel nacional existe un alto riesgo de contaminación de aguas subterráneas por fármacos, ya que el 75% de la población utiliza tanques sépticos acoplados a campos de drenaje como sistema de tratamiento de agua residual[13] y las plantas de tratamiento existentes no cuentan con metodologías de remoción apropiadas[3].

Por lo anterior, se considera necesario contar con un mayor conocimiento de la presencia y transporte de este tipo de contaminantes en el suelo, asociados a la infiltración de los efluentes provenientes de sistemas de tratamiento de aguas residuales. Con el fin de contribuir al sector saneamiento de Costa Rica, en la presente investigación se evalúa la presencia de CBZ en dos campos de drenaje expuestos a aguas residuales domésticas, para estimar el riesgo de contaminación ambiental de aguas subterráneas.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GENERAL

Evaluar la presencia de CBZ en dos drenajes expuestos a aguas residuales domésticas para estimar el riesgo de contaminación por lixiviación en aguas subterráneas.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Determinar la capacidad de retención del fármaco CBZ en dos subsuelos utilizados como sistemas de adsorción.

Analizar la dinámica espacio temporal de la CBZ en dos drenajes de agua residual doméstica.

3. REVISIÓN DE LITERATURA

3.1 CONTAMINANTES ORGÁNICOS EMERGENTES

Los Contaminantes Orgánicos Emergentes (COEs) son sustancias que se han detectado en el ambiente aunque no forman parte de los programas comunes de monitoreo, con capacidad de generar riesgos sobre los ecosistemas y la salud humana [2]. Estas sustancias se han reportado en ambientes acuáticos a bajas concentraciones de nanogramos por litro (ng/L) a microgramos por litro ($\mu\text{g/L}$) y abarcan una amplia gama de sustancias antropogénicas como pesticidas, biocidas, compuestos industriales, productos para el cuidado personal (PPCPs), microplásticos, drogas de abuso, fármacos, entre otros [14].

Los fármacos como COEs se distinguen por su uso extendido y bioactividad. Existe una gran variedad de clases terapéuticas como los analgésicos, antibióticos, antidiabéticos, beta bloqueadores, contraceptivos, medicamentos para la impotencia y antidepresivos [15]. Dentro de las vías principales de ingreso de estos productos al ambiente se encuentran las aguas residuales ordinarias, residuos sólidos, la eliminación de productos no utilizados, actividades agrícolas, ganaderas y uso veterinario [16].

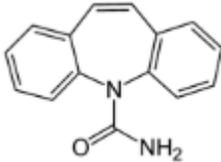
La mayoría de la investigación reportada sobre residuos de fármacos en el ambiente ha sido en matrices acuosas [17], sin embargo, es limitado el conocimiento sobre el comportamiento ambiental de tipo de compuestos en el suelo, aun cuando investigaciones y entidades internacionales como la FAO, asocian su persistencia con problemas de salud humana y seguridad alimentaria, como la resistencia a los antimicrobianos bioacumulación [9], [18]. Chiaia-Hernández [19] reportó la presencia de triclosán con otros 95 compuestos orgánicos en muestras de suelo de un área industrial en Suiza, donde se encontró que la mayor presencia de los contaminantes se asoció a sitios impactados por la agricultura y plantas de tratamiento de agua residual (PTAR). Adicionalmente, Ghirardini *et al.* [20] reporta el riesgo de aplicación de fertilizantes orgánicos en suelo, al encontrar 80 fármacos en mezclas de orina y heces con altas concentraciones desde 0,5 ng/L hasta 5,86 ng/L, proyectando coeficientes de mayor riesgo ambiental (QR_{Suelo}) para doxiciclina, clortetraciclina y sulfametazina.

Adicionalmente, la presencia de fármacos en el ambiente se ha relacionado con procesos fisiológicos anormales, deterioro reproductivo e incidencia de cáncer, entre otros [17]. Se reportan además variaciones en el metabolismo de varios tipos de organismo, problemas en el crecimiento, fertilidad, y feminización en algunos casos debido a los efectos sobre las actividades hormonales [21], [22].

3.1.1 Carbamazepina

La CBZ es un medicamento anticonvulsivo y estabilizador del estado de ánimo utilizado principalmente en el tratamiento de la epilepsia, trastorno bipolar y otras afecciones psicoterapéuticas como la depresión[23]. En la tabla 1, se muestran algunas propiedades fisicoquímicas y farmacológicas de la CBZ:

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas y farmacológicas de la CBZ. Tomado de:[23]

Características del analito en estudio	
Estructura	
Fórmula	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O
Peso Molecular	236,2686 g·mol ⁻¹
Solubilidad en Agua	17,7 mg/L (25 °C)
Tiempo de vida media	25-65 h
Dosis	800–1200 mg/día
Excreción	72 % absorbido y metabolizado en el hígado, 28 % excretado en heces.

El 28% de la CBZ consumida para uso médico se dispone en las aguas residuales vía heces y orina humana, lo que representa una potencial exposición a la salud humana y sistemas acuáticos[23]. La CBZ es uno de los contaminantes de mayor consumo y persistencia en el ambiente, por lo que se ha convertido en un indicador de contaminación al ser uno de los residuos farmacéuticos de mayor detección en matrices ambientales [24]. Se han reportado concentraciones de este contaminante de 0,42 µg/L en aguas subterráneas utilizadas como suministro público de agua potable en California [25]. Mientras que en Costa Rica, investigaciones previas reportaron una concentración promedio de 82 ng/L de CBZ en aguas superficiales [11].

Respecto de estudios asociados de CBZ y su asociación con las matrices de suelo, Oliveira *et al.* [26] determinó que la exposición del artrópodo *Folsomia Cándida* a CBZ y fluoxetina, generó efectos tóxicos sobre su reproducción, daño peroxidativo y supervivencia de su descendencia. Vernouillet *et al.* [27] reportó la bioacumulación y transferencia del contaminante en la cadena trófica de un alga verde *Pseudokirchneriella subcapitata*, un crustáceo *Thamnocephalus platyurus*, y el cnidario *Hydra attenuata*. Adicionalmente Picó *et al.* [18], identificó la presencia de CBZ y su metabolito 10,11-epoxycarbamazepine, atenolol, gemfibrozil y naproxeno en cultivos regados con aguas residuales tratadas en Arabia Saudita, demostrando la acumulación de estos contaminantes en plantaciones de berenjena, repollo, chile, tomate y ayote.

3.2 SISTEMAS DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES Y LA REMOCIÓN DE FÁRMACOS

Los tratamientos convencionales para aguas residuales se centralizan en la reducción de parámetros como sólidos suspendidos totales, nutrientes y materia orgánica, usualmente encontrados en concentraciones de g/L a mg/L. [21]. Para el caso de los residuos fármacos las metodologías convencionales no logran una remoción adecuada, lo que resulta en el ingreso de estos contaminantes a suelos, aguas superficiales y mantos acuíferos [28].

Para la remoción de los residuos de fármacos se requieren sistemas de tratamiento y tecnologías avanzadas, que permitan la remoción de una amplia variedad de moléculas a los niveles de concentración reportados ambientalmente [29]. Sin embargo, a nivel mundial la mayoría de las tecnologías aplicadas alcanzan tratamientos primarios o secundarios que implican una eventual interacción del suelo con este tipo de contaminantes.

3.2.1 Tecnologías avanzadas para la remoción de fármacos en agua residual

Se han desarrollado diversas técnicas de tratamiento para remover los fármacos presentes en el agua residual, dentro de los cuales, los Procesos de Oxidación Avanzada (conocidos como AOPs por sus siglas en inglés) se han identificado como una de las opciones más efectivas [15]. Las AOPs se basan en la producción de radicales hidroxilo que pueden atacar compuestos orgánicos con múltiples grupos funcionales, convirtiéndolos en productos menos complejos y perjudiciales, logrando remociones de hasta el 90% [21]. Dentro de estas opciones de tratamiento se encuentran los procesos basados en ozonificación, reacciones fotoquímicas y del tipo Fenton y Foto-Fenton [30].

Los procesos de tratamiento biológico han brindado otra metodología para la remoción de residuos fármacos mediante la aplicación de lodos activados y filtros biológicos para convertir los contaminantes orgánicos en biomasa, con los que se han reportado porcentajes de remoción de 7, 69 y 45% para compuestos como CBZ, diclofenaco, naproxeno respectivamente [12]. Los humedales son reconocidos como alternativa biológica que incluyen mecanismos como fotólisis, absorción en plantas y adsorción en el suelo, capaces de alcanzar remociones de 27, 80 y 91% para CBZ, ibuprofeno y naproxeno con la planta acuática *Typha angustifolia* [31].

Adicionalmente, la adsorción se ha destacado como una tecnología física de tratamiento, en el caso de los residuos farmacéuticos los adsorbentes carbonosos son los más estudiados para remover agua residual, principalmente el carbón activado. La capacidad de adsorción varía en función de las propiedades del fármaco y de cada adsorbente, de la temperatura y la acidez del medio [32].

3.2.2 Suelo como unidad de tratamiento y su interacción con residuos farmacéuticos

El suelo como unidad de tratamiento depende del desarrollo gradual de una zona microbiana o biomat en la superficie de infiltración para lograr una distribución óptima del efluente y atenuación de los contaminantes [33]. En cuanto a su interacción con los productos farmacéuticos, el comportamiento de adsorción varía ampliamente según los tipos de suelo y especiación de la sustancia química [9]. Dentro de las características más relevantes que determinan la interacción de los fármacos con el suelo se encuentran la clase textural, conductividad hidráulica, contenido de carbono, conductividad eléctrica y la acidez[5].

Una de las formas de estudiar la interacción del suelo con los fármacos es utilizando los modelos de isotermas, un modelo matemático que describe la retención de un analito en un sólido a varias concentraciones para predecir la movilidad de este en el medio [34]. Tres de los modelos de adsorción más comunes para la descripción de los procesos de adsorción son lineal, Freundlich y Langmuir [35]. En la tabla 2 se detallan las definiciones matemáticas de los modelos mencionados.

Tabla 2. Ecuaciones y parámetros respectivos de los modelos de adsorción comunes. Tomado de: [35].

Modelo	Ecuación	Parámetros
Lineal	$C_S = K_{dl} C_L$	C_S : Concentración adsorbida del soluto en el suelo [$\mu\text{g kg}^{-1}$] K_{dl} : Coeficiente de distribución lineal [L kg^{-1}] C_L : Concentración del soluto en equilibrio [$\mu\text{g L}^{-1}$]
Freundlich	$C_S = K_F C_L^n$	K_F : Coeficiente de distribución de Freundlich n : Coeficiente empírico con valores entre 0 y 1
Langmuir	$C_S = C_{S,max} \frac{K_L C_L}{1 + K_L C_L}$	$C_{S,max}$: Número máximo de sitios para adsorber una monocapa de soluto K_L : Coeficiente de distribución de Langmuir

3.3 SITUACION ACTUAL EN COSTA RICA

3.3.1 *Sistemas de Tratamiento de Aguas Residuales*

Según el Informe del Estado de la Nación, para el año 2019 el tratamiento de aguas residuales representa un reto a nivel país, los tipos de tratamiento más implementados son los tanques sépticos que predominan en el 75% de los hogares y el alcantarillado sanitario con una cobertura del 22%, de las cuales sólo un 14% va a PTARs, un 1,4% utiliza letrinas y un 0,3% evacúa a cielo abierto [13]. En Costa Rica, la planta más grande de Tratamiento de Aguas Residuales Los Tajos de 2810 L/s, es operada por el Instituto Costarricense de Acueductos y Alcantarillados (AyA) desde el 2015 y cuenta con tratamiento primario para las aguas residuales de algunas zonas de la Gran Área Metropolitana [36].

En la Figura 3.1 se visualiza la distribución de métodos de tratamiento para aguas residuales en Costa Rica, donde se demuestra que la principal aplicación es tratamiento primario [36].

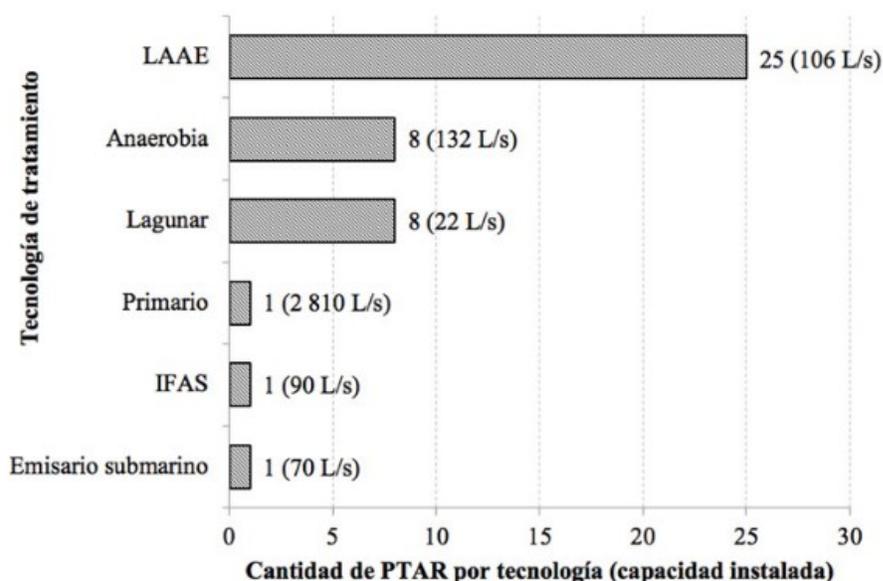


Figura 3.1. Distribución de tecnologías de tratamiento de aguas residuales según cantidad de PTAR y capacidad instalada. LAAE: Lodos Activados con Aireación; Anaerobia: Incluye tratamientos como UASB (Reactores Anaerobios de Flujo Ascendente) y FAFA (Filtros Anaerobios de Flujo Ascendente); Lagunar: Lagunas Facultativas; IFAE: Sistema Integrado de Lodos Activados. Tomado de: [36].

Respecto de los tanques sépticos, estos constituyen una tecnología de tratamiento primario, construida en concreto, PVC o fibra de vidrio, donde el agua residual cruda presenta tiempos de residencia variables, se somete a un proceso de digestión anaeróbica, sedimentación de sólidos y grasas y el efluente de salida se dispone típicamente en un campo de drenaje, compuesto por una zanja de percolación y suelo propio del sitio [37]. Dado que un alto porcentaje de la población costarricense utiliza este tipo de tratamiento, su diseño y construcción se guía por el Código de Instalaciones Hidráulicas y Sanitarias para Edificaciones (CHISE) del Colegio Federado de Ingenieros y Arquitectos de Costa Rica [38] y se regula actualmente por el “Reglamento para la disposición al subsuelo de aguas residuales ordinarias tratadas” N ° 42075- S-MINAE [39]. En la Figura 3.2 se describe la sección transversal de un drenaje.

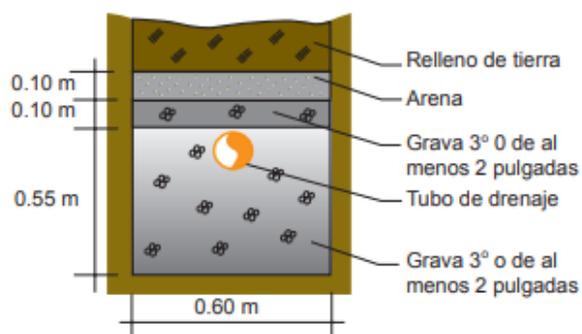


Figura 3.2. Drenaje Séptico. Fuente: Manual de instalación de fosa séptica y construcción de drenajes del Instituto Costarricense de Acueductos y Alcantarillados. Utilización de grava 3º de 5 cm de diámetro como material de drenaje. Tomado de: [40].

3.3.2 Reporte de existencia de Contaminantes Emergentes

Los estudios realizados sobre COEs en Costa Rica son escasos, según Angulo *et al.* [3] se detectó la presencia de sustancias farmacéuticas como analgésicos, antibióticos, antidepresivos, antimicrobianos, entre otros y PPCPs en 25 de las 34 cuencas analizadas. De acuerdo a la investigación de Ledezma *et al.* [41], se detectó la presencia de fármacos de gran

consumo nacional como atenolol, sulfametoxazol y CBZ, en concentraciones de 268 ng/L, 88 ng/L y 36 ng/L, para aguas superficiales de tres ríos nacionales en zona de producción agrícola, urbana y protegida.

Mientras que Spongberg *et al.* [11] reportó la presencia de doxiciclina, sulfadimetoxina, ácido salicílico, triclosan y cafeína en muestras distribuidas entre las zonas costeras y espacios urbanos del país.

Finalmente, respecto de la normativa nacional, tanto el “Reglamento de vertido y reuso de aguas residuales” N° 33601-MINAE-S como el “Reglamento para la disposición al subsuelo de aguas residuales ordinarias tratadas” N ° 42075- S-MINAE no incluyen parámetros de contaminantes emergentes en ningún tipo de agua residual dispuestas a cuerpos de agua, alcantarillado o al subsuelo mediante un sistema de drenaje [3], [39].

4. MATERIALES Y MÉTODOS

En esta sección se describen los procedimientos realizados en el presente estudio. En la ruta de investigación, se inició con la escogencia del fármaco de interés considerando su detección preliminar, posteriormente se eligieron las zanjas de percolación en el campo de drenaje para realizar el monitoreo ambiental y finalmente se evaluó la retención del fármaco en los subsuelos muestreados mediante el estudio de adsorción por isotermas. Los análisis se realizaron en los laboratorios de Monitoreo Ambiental y Bioanalítica (LAMAB) e Hidrología de suelos de la Escuela de Química, en el Instituto Tecnológico de Costa Rica (TEC).

4.1 MATERIALES

El estándar de CBZ (>99.0%), las sales de cloruro de sodio (NaCl, >95.0%) y cloruro de calcio (CaCl₂, >95.0%), fueron adquiridos de Sigma-Aldrich (San José, Costa Rica). El HLB OASIS fue comprado a Waters (San José, Costa Rica). Los disolventes para el análisis de cromatografía líquida fueron preparados con agua o metanol LC-MS y acidificados con ácido fórmico (>95.0%) adquirido de Sigma-Aldrich (San José, Costa Rica). La descripción de los equipos utilizados está en el apéndice 1.

4.2 DESCRIPCIÓN DEL SITIO DE ESTUDIO Y CAMPO DE DRENAJE

El monitoreo ambiental fue desarrollado en las instalaciones de la Estación Experimental (EE), instalada previamente por el proyecto de investigación “Lixiviación de contaminantes en suelos agrícolas y urbanos de la zona de protección de la naciente la Misión, Tierra Blanca de Cartago” en la PTAR del TEC.

En la Figura 4.1 se muestra la ubicación del sitio de estudio y las características de la estación de monitoreo. La EE cuenta con un campo de drenaje, un carro de monitoreo/resguardo de las muestras, y una estación meteorológica Campbell. El agua residual inyectada al campo de drenaje provino de la Urbanización Iztarú, Cartago, y fue sometida a un proceso de

remoción de sólidos en un tanque con un tiempo de retención medio de 10 horas según se reportó por Jordan [8].

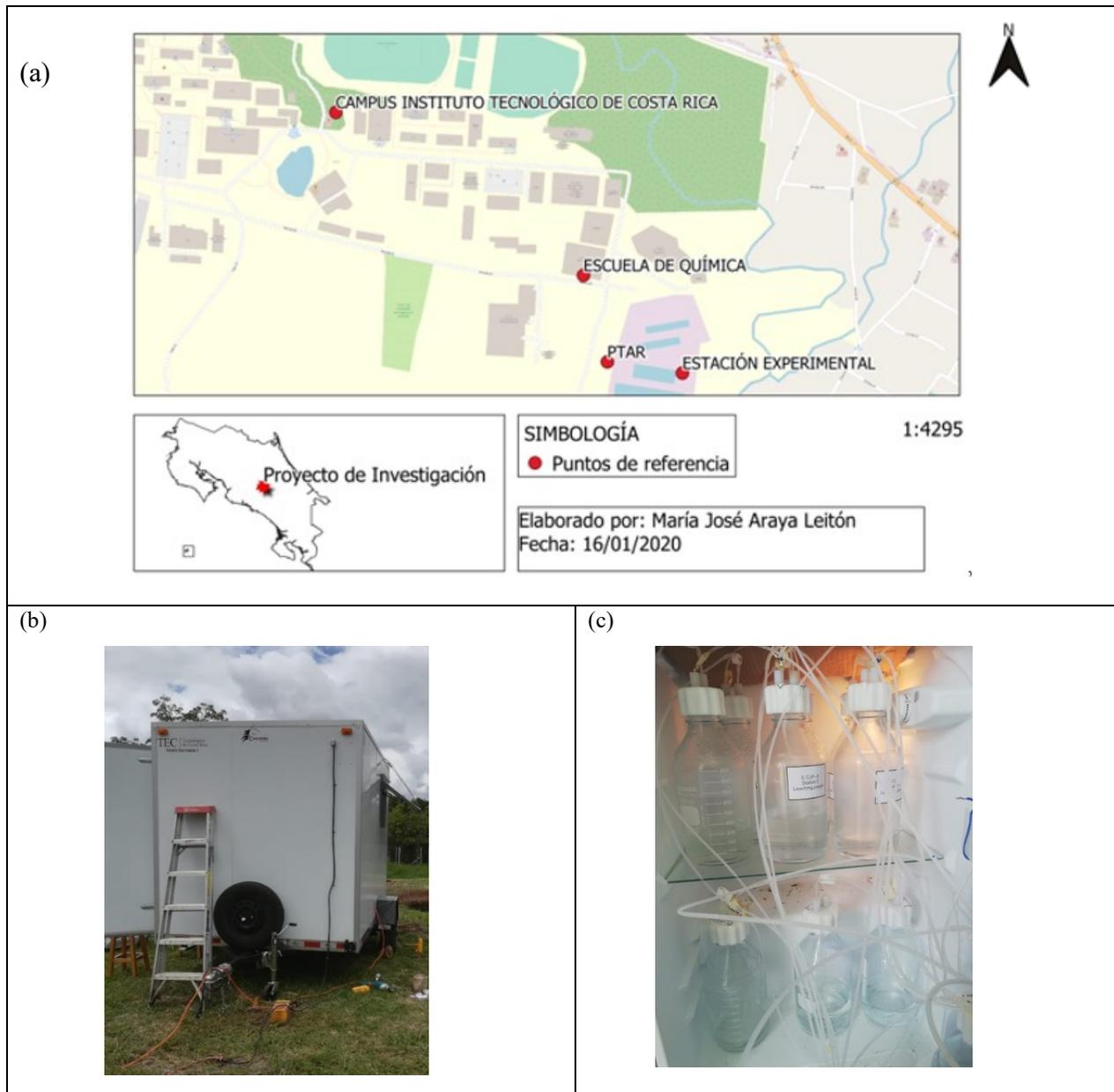


Figura 4.1. Descripción de la Estación Experimental para el monitoreo de CBZ en el campo de drenaje mediante (a) su ubicación (b) laboratorio móvil y (c) resguardo de muestras.

Del campo de drenaje se seleccionaron dos tipos de diseño, constituido cada uno por una zanja de percolación (Z) con material de distinta granulometría y subsuelos propios del sitio.

En la Figura 4.2 se muestra un diagrama general del sistema, donde las zanjas se identifican como zanja de percolación 1 (Z1) y zanja de percolación 2 (Z2) y las unidades interceptoras de agua residual como UI.

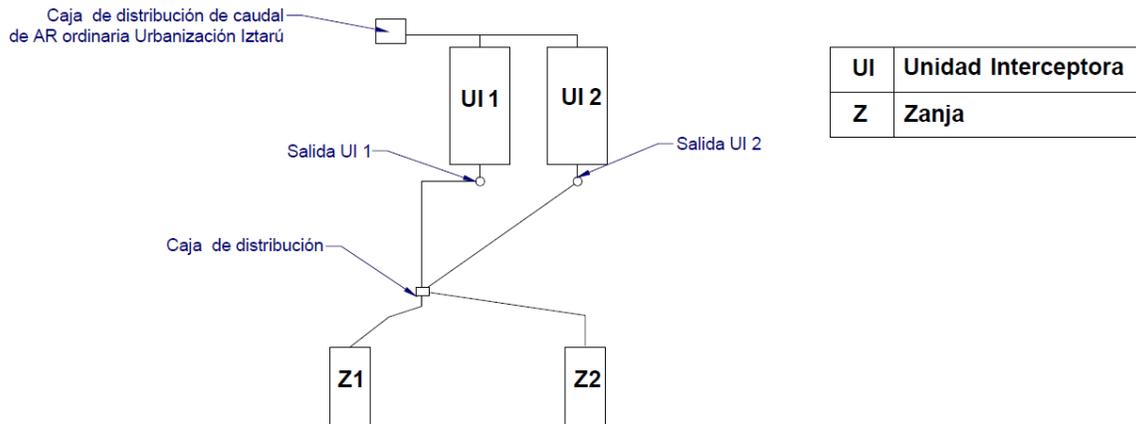


Figura 4.2. Diagrama general del campo de drenaje con dos zanjas de percolación y subsuelos.

En las figuras 4.4 y 4.5, se muestra una vista transversal con dimensiones y características específicas para cada zanja, donde Z1 utilizó piedra cuarta (24-4,75mm de diámetro) como material filtrante y Z2 piedra quintilla (9,5-2,36 mm). Las tasa de alimentación a cada drenaje fue reportada por Jordan [8] con un valor de $0,30 \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ día}$.

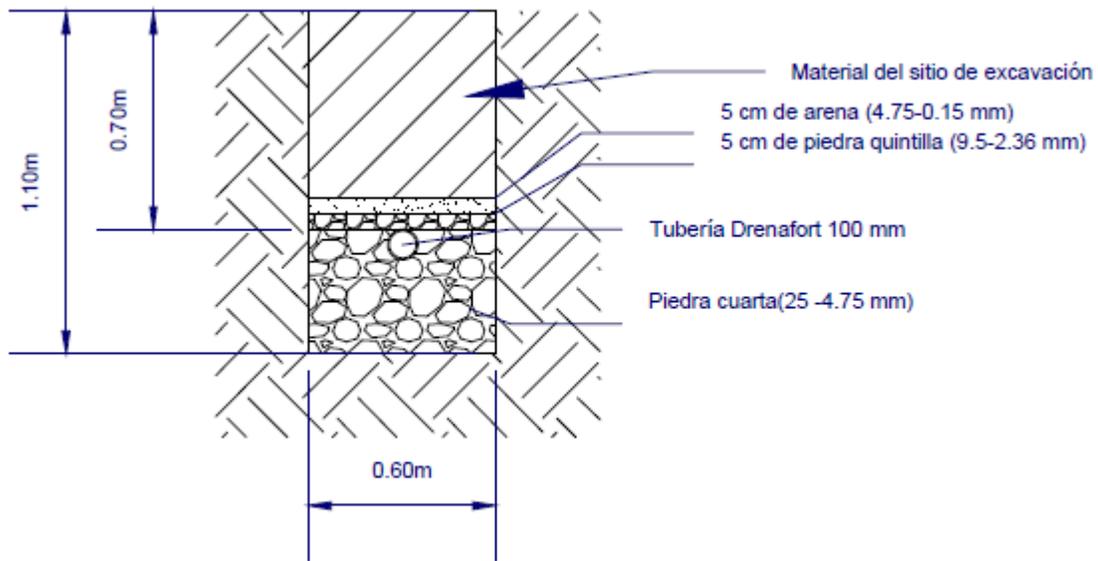


Figura 4.3. Corte transversal y características de diseño para la zanja de percolación 1.

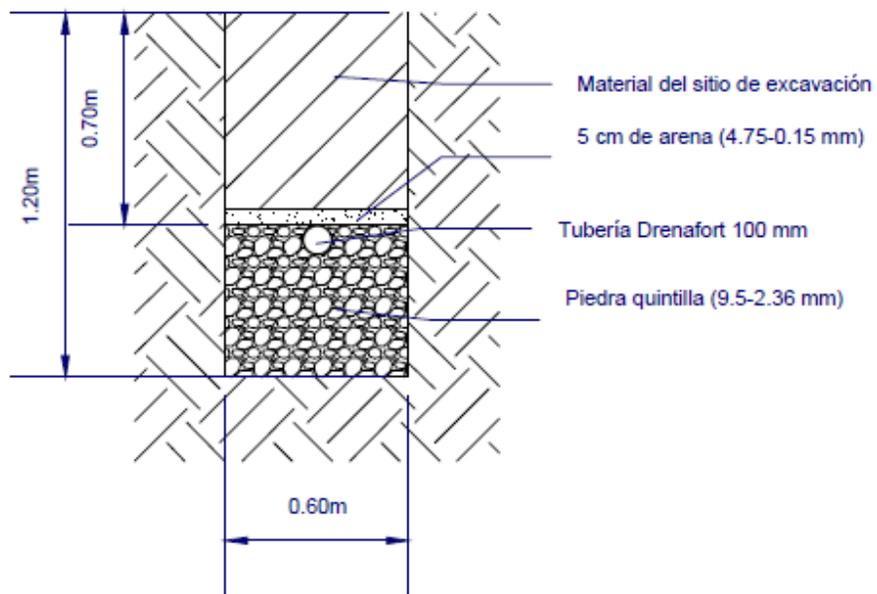


Figura 4.4. Corte transversal y características de diseño para la zanja de percolación 2.

4.3 ESCOGENCIA DEL FÁRMACO EN ESTUDIO

Con base a un análisis preliminar de las aguas residuales infiltradas en el suelo de la EE, se identificó a la CBZ como el contaminante de mayor concentración y mejor señal analítica presente en el campo de drenaje (Figura A.2.1 del apéndice 2).

4.4 RETENCIÓN DE CARBAMAZEPINA EN DOS SUBSUELOS UTILIZADOS COMO SISTEMAS DE ADSORCIÓN.

Para evaluar la retención de CBZ se estudiaron dos tipos de subsuelo de diferente clase textural. Las características relevantes de cada subsuelo se incluyen en el anexo 1. A continuación se muestra la simbología seguida en la investigación:

S_{f-l}: subsuelo de textura francolimoso(f-l) con 7% de arcilla, 57% de limo y 36% de arena.

S_{arci}: subsuelo de textura arcillosa con 64% de arcilla, 12% de limo y 24% de arena.

4.4.1 Validación de la metodología de extracción de carbamazepina en fase sólida

La evaluación del método de recuperación del analito se hizo en fase sólida utilizando cartuchos de HLB y disolventes calidad LC-MS. Para simular la conductividad eléctrica del campo de drenaje reportada previamente por Zúñiga [8], se preparó un medio de disolución de agua cargada (AC) de 716 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 23,2 °C, añadiendo 0,2505 g de NaCl y 0,2337 g de CaCl₂ por litro de agua.

En el cuadro 4.1 se muestran los tratamientos utilizados para la evaluación de la metodología de extracción.

Cuadro 4.1. Tratamientos aplicados en la validación del método de extracción de CBZ en fase sólida.

ID Muestra *	Contenido
B	Blanco del método 20 mL (disolución 0,25% v/v MeOH en AC).
C	Control de recuperación del método 20 mL Disolución 37,5 µg/L CBZ en AC.
BS _{f-1}	Blanco de la Isoterma para S _{f-1} , 20 mL Blanco (disolución 0,25% v/v MeOH en AC+ 5 g de S _{f-1}).
BS _{arci}	Blanco de la Isoterma para S _{arci} 20 mL Blanco (disolución 0,25% v/v en AC) + 5 g de S _{arci} .

* Por duplicado

Cada tratamiento se colocó en tubo falcon y se agitó por 2 horas a 20°C con agitador orbital. Posteriormente, las muestras se centrifugaron 10 minutos a 3000 rpm y al terminar, se tomó una alícuota de 10 mL del líquido sobrenadante para su extracción en fase sólida con cartuchos de HLB. Finalmente, las muestras se cuantificaron en el LC Qtof-MS. El porcentaje de recuperación se calculó a partir del tratamiento de control “C” con una concentración teórica de 37,5 µg/L de CBZ en solvente 50% MeOH- 50% H₂O.

4.4.2 Isotermas de adsorción

La metodología seguida en el experimento se basó en el estudio de adsorción-desorción de CBZ para suelos irrigados descrito por Willians et al.[42]. Las isotermas de adsorción se prepararon con disoluciones de CBZ a concentraciones de 37,5 (A), 25,0 (B), 12,5 (C) y 5,0 (D) µg/L en AC con una conductividad eléctrica de 716 µS/cm. Para cada suelo, en un tubo falcon se colocaron 5 g y 20 mL de cada disolución de CBZ. Cada tratamiento se hizo por duplicado. Los tubos de falcon se agitaron por 2h a 20°C con agitador orbital. Posteriormente, las muestras se centrifugaron 3 minutos a 3000 rpm y se extrajo 10 mL del

líquido sobrenadante para su extracción con HLB según el procedimiento de la sección 4.4.3 que se describe a continuación.

4.4.3 Procedimiento de extracción de fármacos en fase sólida con Oasis HLB

La extracción de CBZ se realizó en un sistema de extracción SUPELCO Visiprep acoplado a cartuchos HBL OASIS y mangueras de succión limpias conectadas a cada muestra.

Cada cartucho se ambientó con 3 mL MeOH y 3 mL de agua. Las muestras se agregaron a un flujo de 1 gota/segundo y una vez pasado todo el líquido, se eluyó la CBZ con 9 mL de MeOH, recolectando el eluato en tubo de evaporación. Posteriormente, las muestras se concentraron a sequedad en el evaporador al vacío CRIST RVC 2-18 CD PLUS durante 4 horas a 40°C. Para la reconstitución de cada muestra, se agregó 300 µL de solvente 50% agua-50% MeOH y se trasvasó a tubos eppendorf de 1,5 mL. Para eliminar las partículas suspendidas se centrifugó en Microcentrífuga 100 VAC durante 10 minutos a 6000 rpm. Finalmente, el líquido sobrenadante de cada muestra fue analizado por cromatografía líquida de alta resolución en el equipo LC-Qtof.

4.4.4 Cuantificación de carbamazepina por cromatografía líquida de alta resolución.

El análisis de las muestras se realizó utilizando el equipo de cromatografía líquida de alta resolución LC-MS WATERS XEVO G2-XS (Waters Corporation, Wilmslow, UK). El analito se separó utilizando una columna Acquity UPLC BEH® C18 1,7 µm/ 2,1 x 50 µm a una temperatura de operación de 40°C. La fase móvil fue preparada con (A) 0,05% ácido fórmico en agua y (B) 0,05% ácido fórmico en MeOH, según las condiciones de gradiente descritas en el anexo 2. La cuantificación se realizó utilizando un Método de adquisición de Monitoreo de Reacción Múltiple (MRM) con la transición optimizada de 194,097 m/z para el ion precursor, con una energía de colisión de 35 eV. La concentración de las muestras se calculó utilizando el software MassLynx (V4.1, Waters Corporation, Wilmslow, Reino Unido) y curvas de calibración externas entre 1 µg/L y 2000 µg/L de CBZ según el apéndice 3.

4.5 ANÁLISIS DE LA DINÁMICA ESPACIO TEMPORAL DE LA CARBAMAZEPINA EN DOS CAMPOS DE DRENAJE PARA AGUA RESIDUAL DOMÉSTICA

4.5.1 *Recolección de muestras de agua residual para monitoreo ambiental*

Las muestras fueron recolectadas mediante ocho lisímetros de succión (muestreadores de suelo PRENART) instalados en diferentes puntos de cada zanja de percolación. La ubicación de los puntos de muestreo se detalla en las figuras 4.7 y 4.8 para Z1 y Z2 respectivamente. Se realizaron dos muestreos compuestos, con un caudal de 10 mL/s a la entrada de cada zanja de percolación. El período de cada muestreo fue de 4 meses para alcanzar el volumen de 1 L de agua residual necesario en la cuantificación de CBZ (apéndice 3). Los puntos de monitoreo se identificaron según la simbología descrita en la Figura 4.6. Cada punto se definió con base a dos perfiles transversales (A) y (B), según se detalla en las figuras 4.7 y 4.8.

	Lisímetros de succión
	Suelo existente
	Grava gruesa (piedra cuarta)
	Grava fina (piedra quintilla)
	Material del sitio (Excavación)
	Arena
	Tubería Drenafort 100mm

Figura 4.5. Simbología de materiales y ubicación de puntos de muestreo.

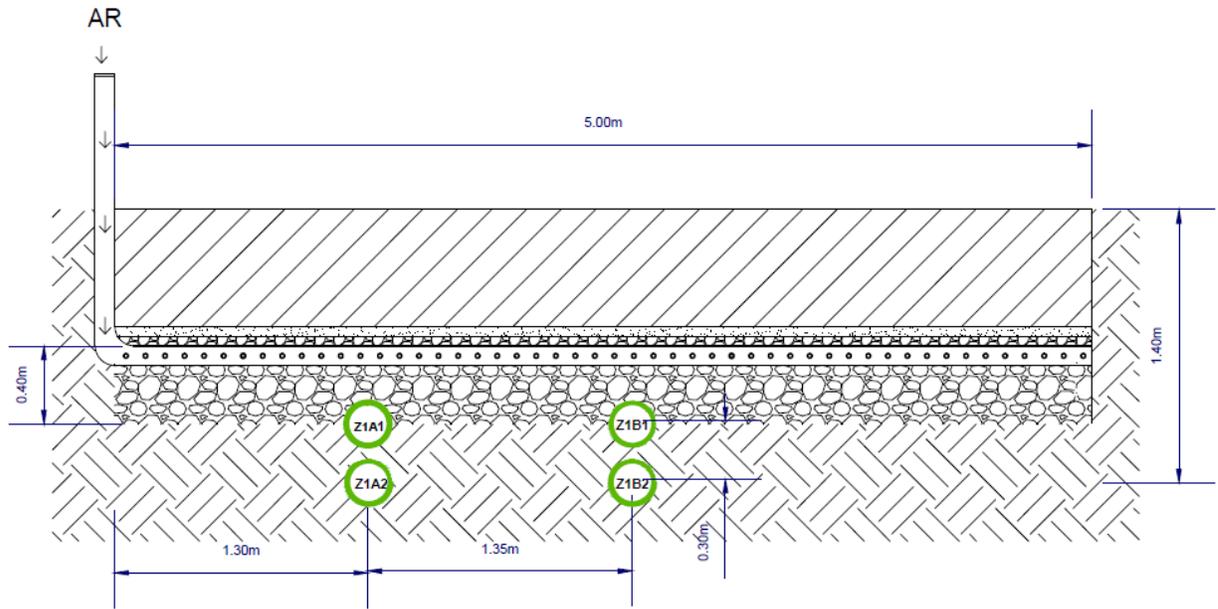


Figura 4.6. Ubicación de lisímetros de succión según perfil transversal para la zanja de percolación 1. Escala 5:1.

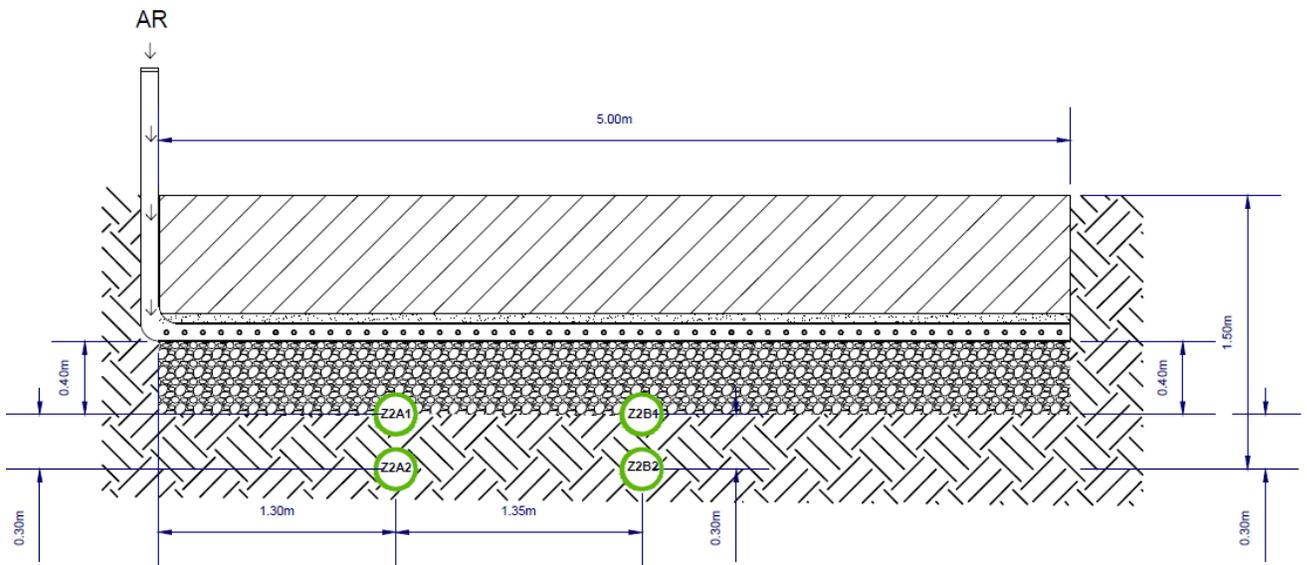


Figura 4.7. Ubicación de lisímetros de succión según perfil transversal para la zanja de percolación 2. Escala 5:1.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 CAPACIDAD DE RETENCIÓN DE CARBAMAZEPINA EN DOS SUBSUELOS UTILIZADOS COMO SISTEMAS DE ADSORCIÓN

Para determinar el mejor ajuste de la adsorción de CBZ en los subsuelos estudiados se aplicaron los modelos de adsorción Lineal, Freundlich y Langmuir. Con base a la información obtenida, se determinó que el mejor ajuste de los datos experimentales se dió con el modelo de Freundlich, dada la similitud del comportamiento de la curva del modelo experimental con el modelo teórico, tal y como se muestra en la Figura 5.1.

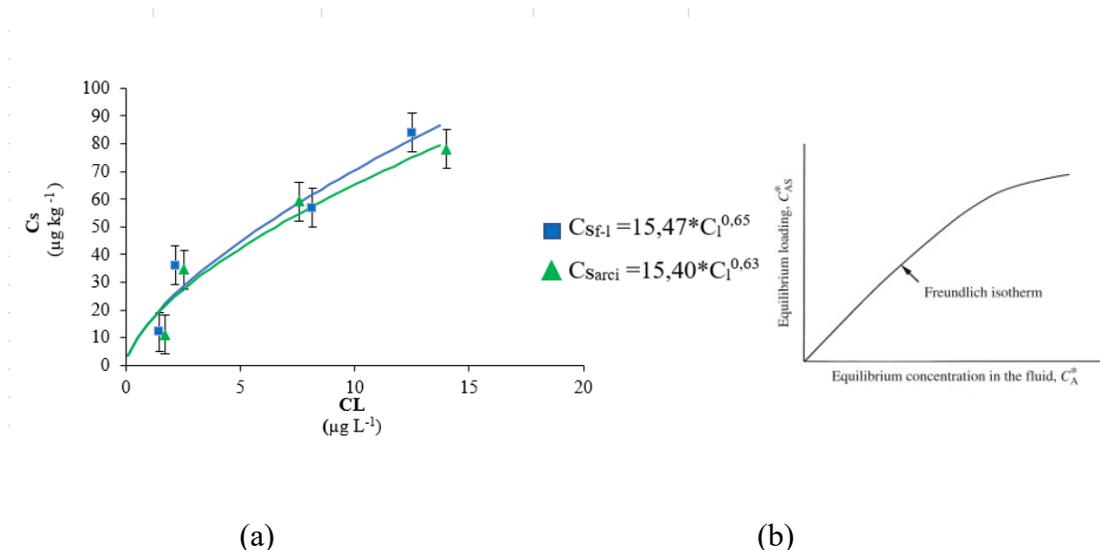


Figura 5.1. Comparación del ajuste de adsorción de CBZ en los subsuelos S_{f-l} y S_{arci} según el (a) modelo experimental y el (b) comportamiento del modelo teórico [43]. (Error según desviación estándar de muestras por duplicado).

Con base a la Figura 5.1, para el ajuste de las isothermas de Freundlich, los valores de constantes (K_F) obtenidas fueron $15,57 \text{ L kg}^{-1}$ para S_{f-l} y $15,40 \text{ L kg}^{-1}$ para S_{arci} . Aún cuando gráficamente el modelo matemático indica que no hay diferencia significativa en la adsorción de CBZ para los subsuelos S_{f-l} y S_{arci} , este comportamiento pudo haberse afectado por el alto nivel de concentración del analito utilizado en el experimento, ya que el proceso de adsorción del fármaco se espera que presente un comportamiento diferente a niveles de concentración ambiental. Se puede estimar que a concentraciones menores de $5 \mu\text{g/L}$, un valor que se acerca más a la realidad de las matrices ambientales, la K_F representada por la pendiente de la curva

es más pronunciada que la observada a concentraciones mayores, lo que indicaría un aumento en la retención del fármaco. Según los resultados obtenidos, se justifica que la K_F asociada al S_{f-l} sea mayor que la de S_{ar-ci} debido a que las propiedades físicas reportadas previamente para el material indican un 57% de limos en S_{f-l} y un 12% para S_{ar-ci} . El aumento en la cantidad de limos para el subsuelo S_{f-l} se relaciona con el incremento de su contenido de materia orgánica, lo que favorece las interacciones entre el material adsorbente y el fármaco, resultando en una mayor retención de CBZ en el subsuelo S_{f-l} . Resultados semejantes han sido reportados previamente, según Fenet *et al.* [44] al exponer dos muestras de suelo a CBZ y dos de sus metabolitos principales, la afinidad de las moléculas disminuyó al aumentar las concentraciones del fármaco, y adicionalmente, la capacidad de retención de CBZ en el suelo fue mayor para un suelo con 40,6% de limos comparado con un suelo de 17,5%.

Comparando los resultados de esta investigación con los reportados en el estudio de referencia para adsorción de CBZ por Williams *et al.* [42], se encuentra que en ambas investigaciones los datos experimentales de las isothermas se ajustaron a un modelo de Freundlich, mientras que los coeficientes de distribución de K_F presentaron valores diferentes, pero con el mismo orden de magnitud ($K_{F-Williams}$ 12,6 L kg⁻¹ y 19,8 L kg⁻¹ vs 15,57 L kg⁻¹ y 15,40 L kg⁻¹). Estos resultados pueden justificarse con las diferencias en las propiedades físicas de los suelos de ambas investigaciones, por lo que se esperaba un comportamiento de adsorción diferente asociado a la cantidad de materia orgánica y enriquecimiento con biosólidos. Los valores más bajos de K_F para los suelos urbanos de la EE del TEC se asocian con una mayor movilidad de la CBZ respecto del suelo enriquecido con biosólidos del estudio previo ($K_{F-Williams}=19,8$ L kg⁻¹), y presentan una mayor retención respecto del suelo sin tratamiento con biosólidos ($K_{F-Williams}=12,6$ L kg⁻¹).

Finalmente, aunque los coeficientes de distribución K_F para los subsuelos evaluados tienen valores sobreestimados, es importante resaltar que pueden utilizarse como datos de referencia para estudiar el transporte de CBZ en suelos con comportamientos de adsorción semejantes a los estudiados en esta investigación.

5.2 ANÁLISIS DE LA DINÁMICA ESPACIO TEMPORAL DE LA CARBAMAZEPINA EN DOS DRENAJES DE AGUA RESIDUAL DOMÉSTICA

El monitoreo ambiental realizado durante los ocho meses del estudio permitió considerar variantes meteorológicas y de concentración de CBZ en el agua residual de la urbanización Iztarú. En el cuadro 5.2 se muestran los resultados de concentraciones ambientales de CBZ para todos los puntos de muestreo, según los cuales, haciendo un análisis horizontal de las concentraciones encontradas, se observa que, para ambos períodos, las mayores concentraciones del contaminante se detectaron a la salida de la zanja de percolación en los puntos Z1B1 para la zanja Z1 y Z2B1 para la zanja Z2.

Cuadro 5.1. Concentraciones Ambientales en (ng/L) de carbamazepina en puntos de muestreo de los dos campos de drenaje.

Punto de Muestreo	Muestreo 1	Muestreo 2
Z1A1	4,02	17,09
Z1A2	6,23	13,59
Z1B1	12,52	50,41
Z1B2	4,61	18,28
Z2A1	3,27	18,96
Z2A2	1,45	15,61
Z2B1	18,46	3,23
Z2B2	NC ^A	NC ^A

^ANo Cuantificable

Según la Figura 5.2 en la zanja Z1 durante el primer período de muestreo, la concentración de CBZ varió a nivel horizontal desde 4,02 ng/L en el punto inicial de observación (Z1A1) hasta 12,52 ng/L en el punto final Z1B1. Para el muestreo dos, los valores detectados en estos

mismos puntos presentaron una tendencia similar, aumentando de 17,09 ng/L a 50,41 ng/L. La disminución de concentración en el punto inicial de observación para cada monitoreo se presume sea producto de la formación y crecimiento de un biomat en el área entre la zanja y el suelo receptor. La existencia de este biomat se asocia únicamente al primer punto de contacto del agua residual con el suelo (Z1A1), no así a los otros nodos de observación. Esta zona biomática pudo provocar una disminución en la conductividad hidráulica del medio y a su vez, una biorremediación sobre el fármaco capaz de disminuir su presencia en el punto inicial de observación antes descrito, justificando adicionalmente, el mayor valor de concentración reportado en el punto final de observación, donde no se espera crecimiento del biomat.

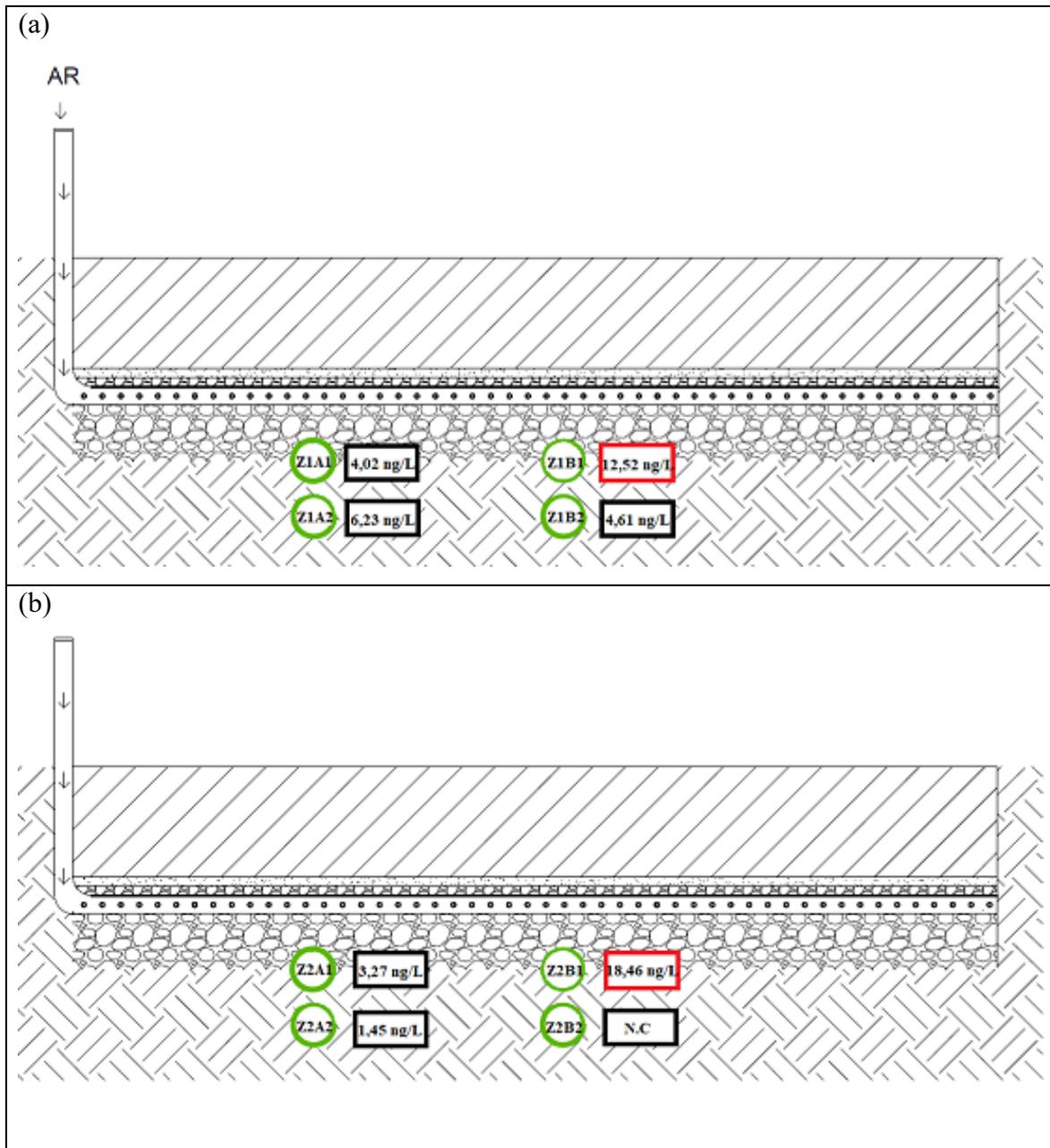


Figura 5.2. Concentraciones ambientales de carbamazepina encontradas en el primer período de muestreo según en (a) corte longitudinal de zanja 1 y (b) corte longitudinal de zanja 2.

El desarrollo de biomats ha sido estudiado recientemente; Beal *et al.* [45] reportó que la formación de una zona biomática tiende a disminuir la conductividad hidráulica o capacidad del suelo para transportar el agua, mientras que Knnappe *et al.* [33], detalló que las sustancias

exopoliméricas en los poros del suelo, esenciales para la formación de biomats, provocan una mayor presencia de microorganismos capaces de degradar los contaminantes presentes en el área, y por tanto disminuir la concentración ambiental del contaminante.

Respecto del análisis vertical de la zanja Z1 y agrupando los datos del cuadro 5.2 y la Figura 5.2 según los perfiles A y B, es posible determinar que la CBZ estuvo presente en las dos profundidades a nivel del suelo evaluadas en la investigación y durante los dos períodos de muestreo. Para el perfil inicial A de la zanja Z1, a una profundidad de 1,10 m en el subsuelo (punto Z1A1), se encontró una concentración de 4,02 ng/L, mientras que a una profundidad de 1,40 m (punto Z1A2) se obtuvo un valor de 6,23 ng/L. Adicionalmente, en el perfil B para esta misma zanja, los valores de concentración de CBZ variaron de 12,52 a 4,61 ng/L desde la profundidad de 1,10 m a 1,40 m. Aún cuando se observa una reducción en la concentración de CBZ para cada perfil producto de la posible adsorción del fármaco en el suelo, es importante reconocer que el contaminante sigue presente a una profundidad de 1,40 m y durante los ocho meses de muestreo. Este comportamiento puede extrapolarse a otras regiones con tipos de suelo semejante, y llama a la atención sobre la persistencia del compuesto y el posible riesgo de lixiviación hacia mayores profundidades donde puedan alcanzarse potenciales aguas subterráneas.

Respecto del efecto de los materiales utilizados en ambas zanjas sobre la remoción de CBZ no se pudo determinar una diferencia significativa producto de la granulometría del material de relleno, por lo que se asume que la interacción de este fármaco con piedra cuarta y piedra quintilla es semejante y resulta en una tendencia similar a nivel horizontal y vertical de la zanja de percolación 2 con la zanja Z1 descrita anteriormente. Adicionalmente, el hecho de que la concentración de CBZ fuese únicamente detectable en el punto de mayor profundidad del perfil B en la zanja 2 (Z2B2), tanto para el monitoreo 1 como para el monitoreo 2, pudo deberse al alto porcentaje de arcillas presentes en este perfil (63% al 33% según Alfaro [4]), condición que puede justificar la dificultad del transporte del fármaco a través del agua del suelo.

Finalmente, según el cuadro 5.2 se puede observar que las concentraciones reportadas en la mayoría de los puntos de observación para el segundo monitoreo, fueron aproximadamente

cuatro veces mayores a los resultados obtenidos para el primer muestreo, lo que se presume pudo deberse a un aumento del consumo del fármaco en la población de Iztarú, ya que según los datos de precipitación de la estación meteorológica reportados en Figura 5.3, los eventos de lluvia fueron mayores en el segundo período de muestreo, lo que hubiese generado una dilución en el afluente del agua residual y por tanto una disminución en su concentración a nivel del agua percolada en el suelo.

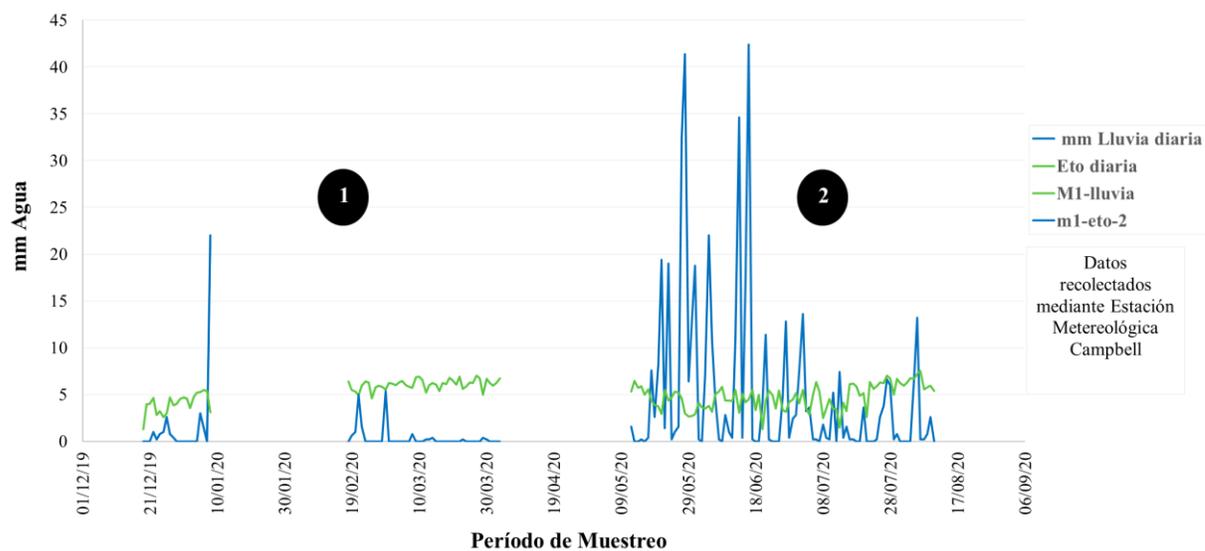


Figura 5.3. Lluvia diaria acumulada vs evapotranspiración para fechas de recolección de muestras en monitoreos 1 y 2.

En general los resultados de este estudio demostraron la incidencia de la CBZ en los campos de drenaje utilizados para la disposición de aguas residuales urbanas de Iztarú, lo que supone un eventual riesgo a los ecosistemas asociados y a la salud humana producto de la potencial exposición al contaminante.

6. CONCLUSIONES

El comportamiento de adsorción de la CBZ en los subsuelos franco-limoso y arcilloso fue dependiente de la clase textural y contenido de materia orgánica. Los coeficientes de distribución K_F obtenidos para estos subsuelos, representan datos subestimados que mostrarían una condición de peor escenario, pero, aún así, brindan valores de referencia que consideran la realidad de las características físicas y químicas de algunos de los suelos más comunes presentes en Costa Rica, con lo que se puede contar con una visión preliminar de la vulnerabilidad de mantos acuíferos, por contaminación de la CBZ debido a su transporte en el suelo.

Se demostró la persistencia de la CBZ durante todo el período de monitoreo ambiental, sin embargo, su dinámica espacio temporal fue contraria al comportamiento por dilución esperado, probablemente debido al mayor consumo del fármaco en la población evaluada.

La presencia de CBZ se detectó en ambas zanjas de percolación y subsuelo independientemente del diseño de los sistemas de tratamiento, sin embargo, se demostró que la formación de una zona biomática por debajo de estos sistemas, puede contribuir a la biorremediación del fármaco en el suelo.

Se demostró el riesgo de lixiviación de la CBZ hacia mayores profundidades del subsuelo, al disponer aguas residuales tratadas en campos de drenaje similares a los empleados en zonas urbanas del territorio nacional, lo que supone una potencial contaminación de las aguas subterráneas expuestas.

7. RECOMENDACIONES

Determinar los valores de coeficientes de distribución K_F de isothermas con rangos de concentración ambiental, para simular los comportamientos de adsorción específicos de CBZ y darle continuidad al proyecto de investigación.

Considerar el contenido de carbono del suelo como característica adicional a la clase textural, en la selección de muestras de suelo para evaluar la retención de CBZ y otros contaminantes, mediante el uso de estudios de isothermas.

Realizar este tipo de estudios con otros fármacos contaminantes para marcar una línea base de la presencia y transporte de este tipo de compuestos en aguas residuales urbanas y el suelo como unidad de tratamiento.

Emplear los resultados de esta investigación para simular en programa informático “Hydrus”, la dispersión de CBZ a través de la zona vadosa del suelo para hacer una mejor estimación de la vulnerabilidad de mantos acuíferos expuestos a los residuos del fármaco.

8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] A. Causanilles, C. Ruepert, M. Ibáñez, E. Emke, F. Hernández, and P. de Voogt, “Occurrence and fate of illicit drugs and pharmaceuticals in wastewater from two wastewater treatment plants in Costa Rica,” *Sci. Total Environ.*, vol. 599–600, pp. 98–107, 2017, doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.04.202.
- [2] V. Geissen *et al.*, “Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management,” *Int. Soil Water Conserv. Res.*, vol. 3, no. 1, pp. 57–65, 2015, doi: 10.1016/j.iswcr.2015.03.002.
- [3] F. Angulo, “Manejo, disposición y desecho de las aguas residuales en Costa Rica,” *Decimonoveno Inf. del Estado la Nación en Desarro. Hum. Dostenible*, p. 34, 2013, [Online]. Available: http://www.estadonacion.or.cr/files/biblioteca_virtual/019/angulo_2013.pdf.
- [4] V. Alfaro, “Vulnerabilidad por nitrógeno en un subsuelo urbano infiltrado con aguas residuales ordinarias domésticas,” Tecnológico de Costa Rica, 2020.
- [5] S. B. Patil and H. S. Chore, “Contaminant transport through porous media: An overview of experimental and numerical studies,” *Adv. Environ. Res.*, vol. 3, no. 1, pp. 45–69, 2014, doi: 10.12989/aer.2014.3.1.045.
- [6] C. F. Williams and J. E. T. McLain, “Soil Persistence and Fate of Carbamazepine, Lincomycin, Caffeine, and Ibuprofen from Wastewater Reuse,” *J. Environ. Qual.*, vol. 41, no. 5, pp. 1473–1480, 2012, doi: 10.2134/jeq2011.0353.
- [7] P. Branchet *et al.*, “Anthropic impacts on Sub-Saharan urban water resources through their pharmaceutical contamination (Yaoundé, Center Region, Cameroon),” *Sci. Total Environ.*, vol. 660, pp. 886–898, Apr. 2019, doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.12.256.
- [8] J. Zúñiga, “Diseño de un campo de drenaje de agua residual ordinaria con enfoque en remediación, más allá de su disposición en el subsuelo urbano,” Instituto Tecnológico de Costa Rica, 2019.
- [9] Natalia Rodriguez Eugenio, Michael McLaughlin, and Daniel Pennock, *La contaminación del suelo: una realidad oculta*. 2019.
- [10] S. Du *et al.*, “Large-scale patterns of soil antibiotic resistome in Chinese croplands,” *Sci. Total Environ.*, vol. 712, p. 136418, 2020, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.136418.

- [11] A. L. Spongberg *et al.*, “Reconnaissance of selected PPCP compounds in Costa Rican surface waters,” *Water Res.*, vol. 45, no. 20, pp. 6709–6717, 2011, doi: 10.1016/j.watres.2011.10.004.
- [12] C. Tixier, H. P. Singer, S. Oellers, and S. R. Müller, “Occurrence and fate of carbamazepine, clofibrac acid, diclofenac, ibuprofen, ketoprofen, and naproxen in surface waters,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 37, no. 6, pp. 1061–1068, 2003, doi: 10.1021/es025834r.
- [13] Programa Estado de la Nación, “Estado de la Nación 2019,” p. 220, 2019, [Online]. Available: https://estadonacion.or.cr/wp-content/uploads/2019/11/informe_estado_nacion_2019.pdf.
- [14] Y. Wang, G. Yu, S. Deng, J. Huang, and B. Wang, “The electro-peroxone process for the abatement of emerging contaminants: Mechanisms, recent advances, and prospects,” *Chemosphere*, vol. 208, pp. 640–654, 2018, doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.05.095.
- [15] O. M. Rodriguez-Narvaez, J. M. Peralta-Hernandez, A. Goonetilleke, and E. R. Bandala, “Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review,” *Chem. Eng. J.*, vol. 323, pp. 361–380, 2017, doi: 10.1016/j.cej.2017.04.106.
- [16] A. Peña-Álvarez and A. Castillo-Alanís, “Identificación y cuantificación de contaminantes emergentes en aguas residuales por microextracción en fase sólida-cromatografía de gases-espectrometría de masas (MEFS-CG-EM),” *Tip*, vol. 18, no. 1, pp. 29–42, 2015, doi: 10.1016/j.recqb.2015.05.003.
- [17] A. Gogoi, P. Mazumder, V. K. Tyagi, G. G. Tushara Chaminda, A. K. An, and M. Kumar, “Occurrence and fate of emerging contaminants in water environment: A review,” *Groundw. Sustain. Dev.*, vol. 6, no. December 2017, pp. 169–180, 2018, doi: 10.1016/j.gsd.2017.12.009.
- [18] Y. Picó, R. Alvarez-Ruiz, A. H. Alfarhan, M. A. El-Sheikh, S. M. Alobaid, and D. Barceló, “Uptake and accumulation of emerging contaminants in soil and plant treated with wastewater under real-world environmental conditions in the Al Hayer area (Saudi Arabia),” *Sci. Total Environ.*, vol. 652, pp. 562–572, 2019, doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.10.224.
- [19] A. C. Chiaia-Hernández *et al.*, “Target and suspect screening analysis reveals

- persistent emerging organic contaminants in soils and sediments,” *Sci. Total Environ.*, vol. 740, p. 140181, 2020, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.140181.
- [20] A. Ghirardini, V. Grillini, and P. Verlicchi, “A review of the occurrence of selected micropollutants and microorganisms in different raw and treated manure – Environmental risk due to antibiotics after application to soil,” *Sci. Total Environ.*, vol. 707, p. 136118, 2020, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.136118.
- [21] Y. Patiño, E. Díaz, S. Ordóñez, U. De Oviedo, D. De Ingeniería, and M. Ambiente, “Microcontaminantes Emergentes En Aguas Tipos Y Sistemas De Tratamiento,” *Av. en Ciencias e Ing.*, vol. 5, no. 2, pp. 1–20, 2014.
- [22] S. Alizadeh, S. O. Prasher, E. ElSayed, Z. Qi, and R. M. Patel, “Effect of biochar on fate and transport of manure-borne estrogens in sandy soil,” *J. Environ. Sci.*, vol. 73, pp. 162–176, Nov. 2018, doi: 10.1016/j.jes.2018.01.025.
- [23] F. I. Hai *et al.*, “Carbamazepine as a Possible Anthropogenic Marker in Water: Occurrences, Toxicological Effects, Regulations and Removal by Wastewater Treatment Technologies,” *Water (Switzerland)*, vol. 10, no. 2, pp. 1–32, 2018, doi: 10.3390/w10020107.
- [24] L. Bo, H. Liu, and H. Han, “Photocatalytic degradation of trace carbamazepine in river water under solar irradiation,” *J. Environ. Manage.*, vol. 241, no. February, pp. 131–137, 2019, doi: 10.1016/j.jenvman.2019.03.132.
- [25] M. S. Fram and K. Belitz, “Occurrence and concentrations of pharmaceutical compounds in groundwater used for public drinking-water supply in California,” *Sci. Total Environ.*, vol. 409, no. 18, pp. 3409–3417, 2011, doi: 10.1016/j.scitotenv.2011.05.053.
- [26] M. Oliveira, D. N. Cardoso, A. M. V. M. Soares, and S. Loureiro, “Toxic effects of human pharmaceuticals to *Folsomia candida* – A multigeneration approach,” *Sci. Total Environ.*, vol. 625, pp. 1225–1233, 2018, doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.12.319.
- [27] G. Vernouillet, P. Eullaffroy, A. Lajeunesse, C. Blaise, F. Gagné, and P. Juneau, “Toxic effects and bioaccumulation of carbamazepine evaluated by biomarkers measured in organisms of different trophic levels,” *Chemosphere*, vol. 80, no. 9, pp. 1062–1068, 2010, doi: 10.1016/j.chemosphere.2010.05.010.
- [28] A. Paz *et al.*, “Fate of carbamazepine, its metabolites, and lamotrigine in soils irrigated

- with reclaimed wastewater: Sorption, leaching and plant uptake,” *Chemosphere*, vol. 160, pp. 22–29, 2016, doi: 10.1016/j.chemosphere.2016.06.048.
- [29] A. S. Miceli-Montesinos, M. N. Rojas Valencia, H. A. Nájera Aguilar, C. Orantes García, and L. I. Quintero López, “Revisión de Tecnologías para el tratamiento de aguas residuales incluyendo algunos fármacos,” *Rev. Espac. I+D Innovación más Desarro.*, vol. 3, no. 5, pp. 73–95, 2014, doi: 10.31644/imasd.5.2014.a04.
- [30] K. Paździor, L. Bilińska, and S. Ledakowicz, “A review of the existing and emerging technologies in the combination of AOPs and biological processes in industrial textile wastewater treatment,” *Chem. Eng. J.*, vol. 376, no. December 2018, 2019, doi: 10.1016/j.cej.2018.12.057.
- [31] D. Q. Zhang, S. K. Tan, R. M. Gersberg, S. Sadreddini, J. Zhu, and N. A. Tuan, “Removal of pharmaceutical compounds in tropical constructed wetlands,” *Ecol. Eng.*, vol. 37, no. 3, pp. 460–464, 2011, doi: 10.1016/j.ecoleng.2010.11.002.
- [32] J. Akhtar, N. A. S. Amin, and K. Shahzad, “A review on removal of pharmaceuticals from water by adsorption,” *Desalin. Water Treat.*, vol. 57, no. 27, pp. 12842–12860, 2016, doi: 10.1080/19443994.2015.1051121.
- [33] J. Knappe, C. Somlai, A. C. Fowler, and L. W. Gill, “The influence of pre-treatment on biomat development in soil treatment units,” *J. Contam. Hydrol.*, vol. 232, no. April, p. 103654, 2020, doi: 10.1016/j.jconhyd.2020.103654.
- [34] G. Limousin, J. P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknect, V. Barthès, and M. Krimissa, “Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement,” *Appl. Geochemistry*, vol. 22, no. 2, pp. 249–275, 2007, doi: 10.1016/j.apgeochem.2006.09.010.
- [35] P. Loll and P. Moldrup, *Soil Characterization and Polluted Soil Assessment*. Aalborg University, 2000.
- [36] E. Centeno Mora and A. Murillo Marín, “Tipología de las tecnologías de tratamiento de aguas residuales ordinarias instaladas en Costa Rica,” *Rev. Ciencias Ambient.*, vol. 53, no. 2, pp. 97–110, 2019, doi: 10.15359/rca.53-2.5.
- [37] M. De, S. Mechtensimer, T. A. Obreza, G. S. Toor, M. G. Lusk, and Y.-Y. Yang, “A review of the fate and transport of nitrogen, phosphorus, pathogens, and trace organic chemicals in septic systems,” *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, vol. 47, no. 7, pp. 455–

- 541, 2017, doi: 10.1080/10643389.2017.1327787.
- [38] CFIA, *Código de Instalaciones Hidráulicas y Sanitarias para Edificaciones*. Costa Rica, 2017, pp. 153–162.
- [39] E. L. Presidente, D. E. L. A. Republica, and E. L. M. D. E. Salud, “Reglamento para la disposición al subsuelo de aguas residuales ordinarias tratadas,” pp. 1–80, 2020.
- [40] I. C. de A. y Alcantarillados, “Manual de instalación de fosa séptica y construcción de drenaje.” Costa Rica, [Online]. Available: <http://capacitacionesadas.com/file/95/download?token=wKBRKT9H>.
- [41] L. Ledezma , Aura, Roa, Floria, Hernández, “Evaluación de la Presencia, Degradación e Impacto de Contaminantes Orgánicos Emergentes en el Ambiente Acuático de Costa Rica,” *Inf. la VIE 5401-1460-7201*, 2015.
- [42] C. F. Williams, C. F. Williams, and F. J. Adamsen, “Sorption-Desorption of Carbamazepine from Irrigated Soils,” *J. Environ. Qual.*, vol. 35, no. 5, pp. 1779–1783, 2006, doi: 10.2134/jeq2005.0345.
- [43] L. Liu, X. B. Luo, L. Ding, and S. L. Luo, “Application of Nanotechnology in the Removal of Heavy Metal From Water,” *Nanomater. Remov. Pollut. Resour. Reutil.*, pp. 83–147, 2018, doi: 10.1016/B978-0-12-814837-2.00004-4.
- [44] H. Fenet *et al.*, “Carbamazepine, carbamazepine epoxide and dihydroxycarbamazepine sorption to soil and occurrence in a wastewater reuse site in Tunisia,” *Chemosphere*, vol. 88, no. 1, pp. 49–54, 2012, doi: 10.1016/j.chemosphere.2012.02.050.
- [45] C. D. Beal, E. A. Gardner, G. Kirchhof, and N. W. Menzies, “Long-term flow rates and biomat zone hydrology in soil columns receiving septic tank effluent,” *Water Res.*, vol. 40, no. 12, pp. 2327–2338, 2006, doi: 10.1016/j.watres.2006.04.018.

9. APÉNDICES

APÉNDICE 1: EQUIPOS DE LABORATORIO UTILIZADOS

Equipo	Uso	Imagen
Pecera de extracción Supelco Visiprep	Extracción de CBZ de muestras.	
Evaporador al vacío CRIST RVC 2-18 CD PLUS	Evaporación de MeOH de muestras.	
Waters Xevo g2-xs Quadrupole Time-of-Flight LC/MS	Análisis, detección y cuantificación de CBZ en muestras.	

Centrífuga IEC Clinical Centrifugado de muestras con suelo(separación).



Vortex 1plus V- Reconstitución de Muestras



APÉNDICE 2: SELECCIÓN DE FÁRMACO DE ESTUDIO

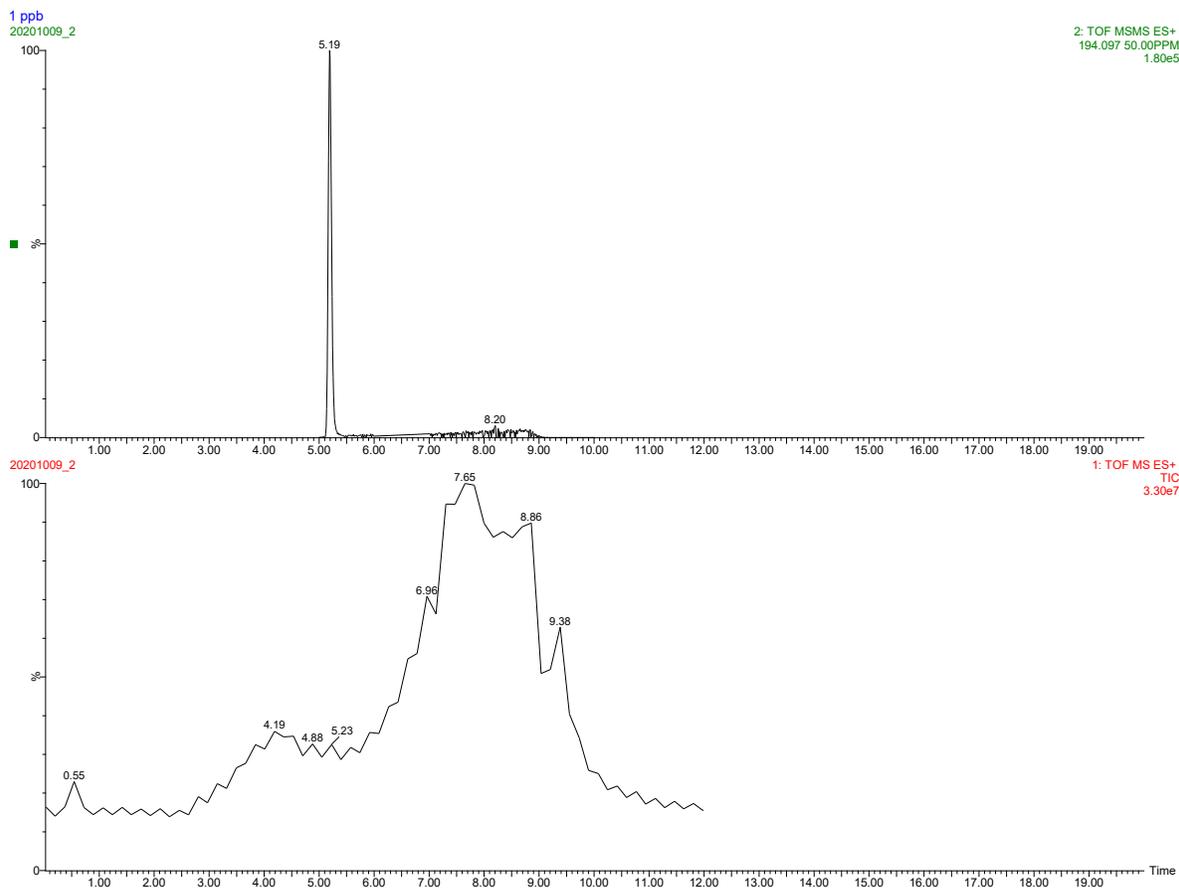


Figura A.2.1. Análisis preliminar de agua residual dispuesta en el campo de drenaje para selección de analito de monitoreo ambiental.

APÉNDICE 3: CUANTIFICACIÓN DE CBZ EN LC QTOF-MS DATOS ADICIONALES

A continuación, en las figuras A.3.1 y A.3.2 se muestran las curvas de calibración elaboradas para la cuantificación de CBZ en las muestras de este estudio. Para la elaboración de los patrones, se preparó una disolución madre de 400 000 $\mu\text{g/L}$ de CBZ en MeOH a partir de 0,02 g de CBZ. A partir de esta disolución se preparó una disolución intermedia en agua de 20 000 $\mu\text{g/L}$ de CBZ. Esta disolución se utilizó para preparar todos los patrones de calibración de 1, 20, 50 y 100 $\mu\text{g/L}$ (curva 1) y de 100, 200, 1000 y 2000 $\mu\text{g/L}$ (curva 2), usando como disolvente 50% H_2O , 50% MeOH.

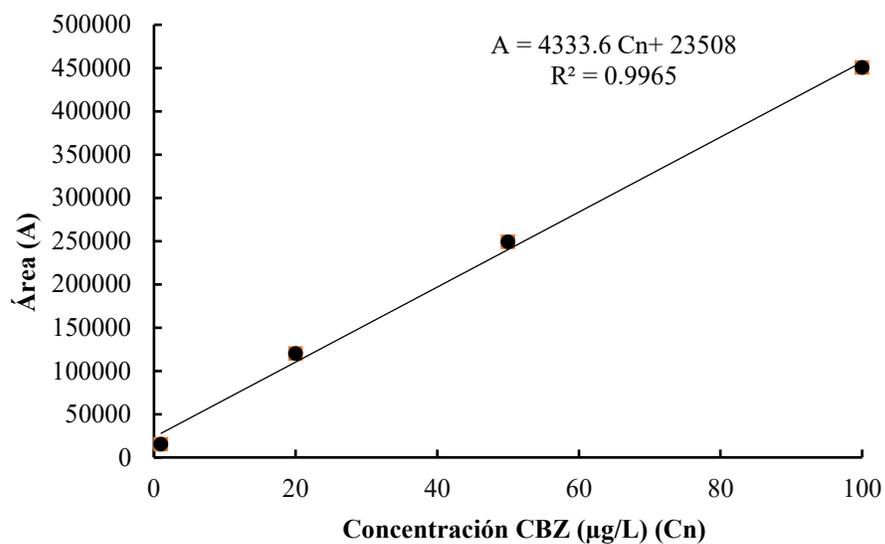


Figura A.3.1. Curva 1 de Calibración de CBZ con patrones de 1,20,50 y 100 µg/L.

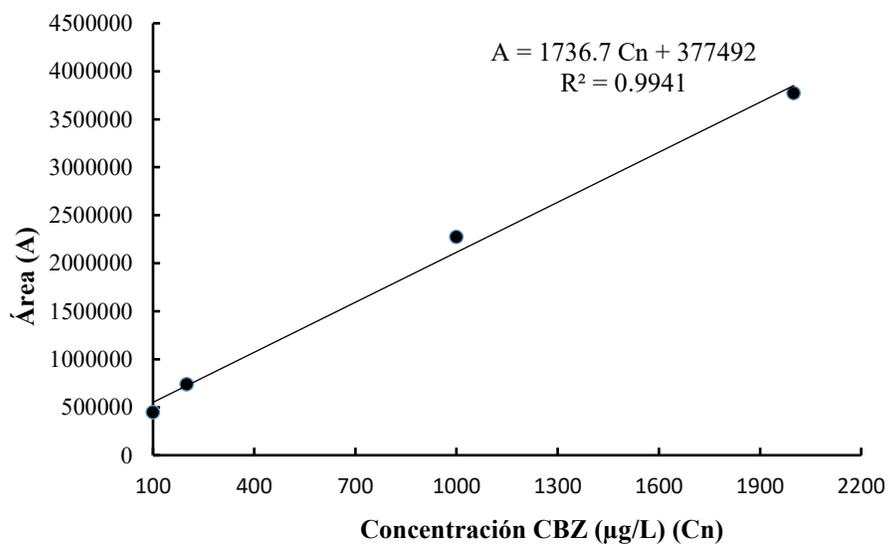


Figura A.3.2. Curva de Calibración 2 de CBZ con patrones de 100,200,1000 y 2000 µg/L.

APÉNDICE 4: PERÍODOS DE MUESTREO PARA MONITOREO AMBIENTAL DE CBZ

Recolección de Muestras	Fecha de Inicio	Fecha final
Muestreo 1	03/12/2019	03/04/2020
Muestreo 2	12/05/2020	31/08/2020

APÉNDICE 5: RESULTADOS DE LOS EXPERIMENTOS DE ISOTERMAS.

En la validación de la extracción de CBZ en fase sólida se determinó un 89 % de recuperación para el método, lo que aplicó para la cuantificación de las muestras en todos los experimentos de isotermas.

A continuación, se muestran los resultados para las modelaciones lineal y Langmuir:

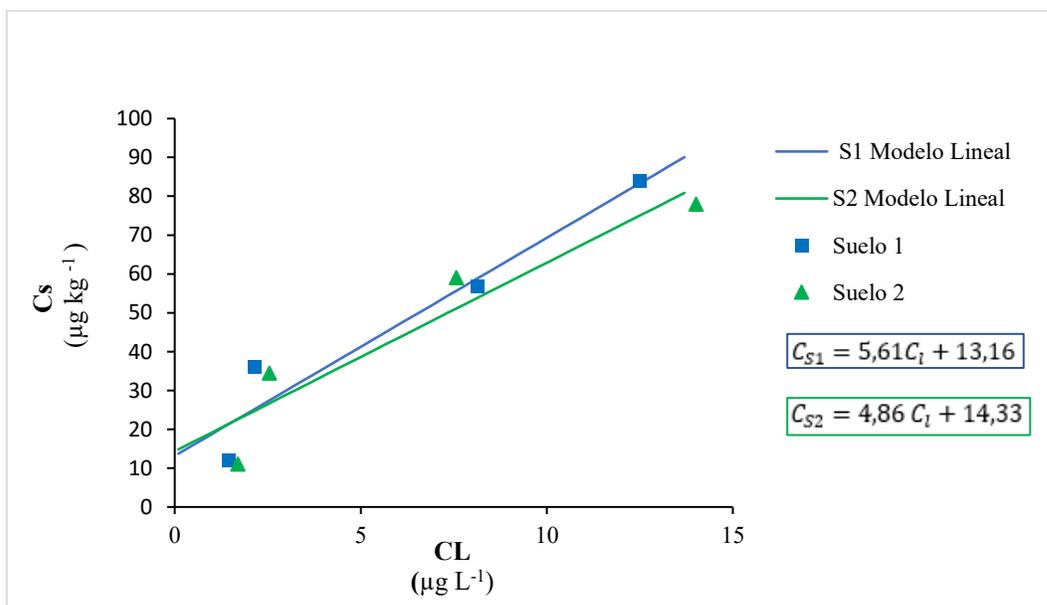


Figura A.5.1. Modelo de adsorción de CBZ lineal resuelto con Solver.

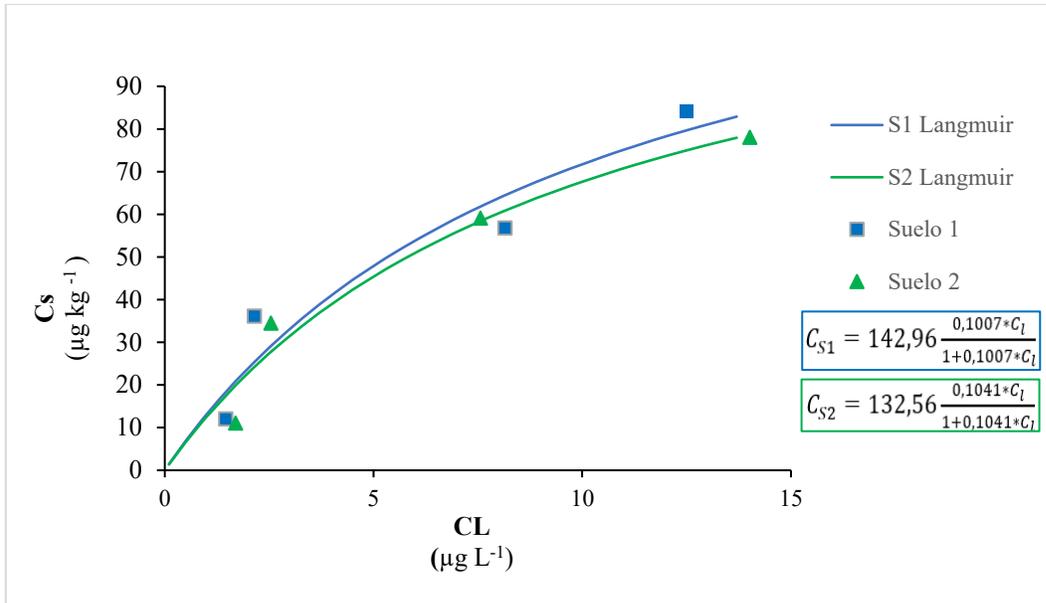


Figura A.5.2. Modelo de adsorción de CBZ según Langmuir resuelto con Solver.

10. ANEXOS

ANEXO 1: PROPIEDADES DE MUESTRAS DE SUBSUELO RECUPERADAS DEL CAMPO DE DRENAJE.

Tabla 3. Propiedades físicas del suelo utilizado para determinar la adsorción de CBZ.

Características del suelo	Sfranco-limoso	Sarcilloso
Acidez	4,95	4,99
Conductividad eléctrica (S/m)	129	56
Contenido de Carbono (g C/100 g suelo)	3,57	3,43
% Arenas	36%	24%
% Limos	57%	12%
% Arcillas	7%	64%

Fuente: Datos no publicados de Proyecto de Investigación “Lixiviación de contaminantes en suelos agrícolas y urbanos de la zona de protección de la naciente la Misión, Tierra Blanca de Cartago”.

ANEXO 2: GRADIENTE DE ELUCIÓN PARA EL ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO DE CBZ USANDO FASE MÓVIL DE (A) 0,05% ÁCIDO FÓRMICO EN AGUA Y (B) 0,05% DE ÁCIDO FÓRMICO EN MEOH.

Tiempo (min)	Flujo (mL/min)	% A	% B
0	0.3	95	5
1	0.3	95	5
2	0.3	5	95
10	0.3	5	95
12	0	50	50
15	0.3	50	50
16	0.3	50	50

Fuente: Proyecto COEs Aura Ledezma Espinoza.