

UNIVERSIDAD DE ALCALÁ
Y
UNIVERSIDAD REY JUAN CARLOS



**Universidad
de Alcalá**



**Universidad
Rey Juan Carlos**

**MASTER OFICIAL EN HIDROLOGÍA
Y GESTIÓN DE RECURSOS HÍDRICOS**

PROYECTO DE FIN DE MASTER

**ESTIMACIÓN DE LA MOVILIDAD DEL
IBUPROFENO EN SUELOS AGRÍCOLAS**

**AUTOR:
Miriam Biel Maeso**

**DIRECTORES:
Dra. Ana Karina Boltes Espinola (U.A.H.)
D. Víctor González Naranjo (IMDEA-Agua)**

Alcalá de Henares, 25 de Mayo de 2012

La Dra. Ana Karina Boltes Espínola, Profesor Ayudante Doctor de Ingeniería Química y Víctor González Naranjo, investigador del IMDEA-Agua, como tutores del **proyecto de fin de master titulado: “Estimación de la movilidad del ibuprofeno en suelos agrícolas”**, dan el **Visto Bueno** a la presentación y la lectura de la memoria del proyecto en la convocatoria de Mayo de 2012

Fdo.: Ana Karina Boltes Espínola

Fdo. Víctor González Naranjo

AGRADECIMIENTOS

Me gustaría mostrar mi gratitud tanto a mis dos directores del proyecto, la Dra. Ana Karina Boltes Espinola y el investigador Víctor González Naranjo, como a todo el equipo técnico que me ha ayudado en los laboratorios donde he desarrollado el proyecto, Instituto Madrileño de Estudios Avanzados en Agua, IMDEA-Agua y el Departamento de Química Analítica e Ingeniería Química. Y como no, a mi familia por estar siempre ahí., gracias por vuestro apoyo.

ÍNDICE

1.	Resumen.....	8
2.	Introducción.....	9
2.1.	Proceso de adsorción en suelo.....	10
2.2.	Proceso de desorción en suelo.....	11
3.	Objetivos.....	12
4.	Materiales y metodología.....	13
4.1.	Estudios previos.....	13
4.1.1.	Recogida de muestras de suelo.....	13
4.1.2.	Preparación de las muestras.....	13
4.1.2.	Análisis de las características físico-químicas del suelo.....	13
4.2.	Equipos y materiales de laboratorio.....	14
4.3.	Metodología.....	14
4.3.1.	Determinación de las isotermas de adsorción.....	14
4.3.2.	Determinación de las isotermas de desorción.....	15
4.3.3.	Cuantificación del ibuprofeno.....	15
4.3.4.	Tratamiento de los datos experimentales.....	16
5.	Resultados.....	17
5.1.	Adsorción.....	17
5.2.	Desorción.....	22
6.	Discusión.....	28
7.	Conclusiones.....	30
8.	Bibliografía.....	31

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla I. Principales propiedades de las cuatro muestras de suelo.....	13
Tabla II. Reactivos empleados para el análisis.....	14
Tabla III. Equipos empleados para el análisis.....	14
Tabla IV. Concentraciones de ibuprofeno medidas en la solución de equilibrio de los ensayos de adsorción.....	17
Tabla V. Valores medios de la cantidad de ibuprofeno adsorbido por el suelo.....	18
Tabla VI. Valores del coeficiente de distribución por muestra.....	20
Tabla VII. Valores del coeficiente de carbono orgánico por muestra.....	20
Tabla VIII. Concentraciones de ibuprofeno medidas en la solución de equilibrio de los ensayos de desorción.....	22
Tabla IX. Valores medios de la cantidad de ibuprofeno retenido irreversiblemente por el suelo.....	23
Tabla X. Valores de los parámetros de adsorción y desorción de ibuprofeno retenido en las cuatro muestras de suelo.....	25
Tabla XI. Valores medios de la capacidad de retención de las cuatro muestras de suelo y porcentaje de percolación/degradación.....	25
Tabla XII. Valores del coeficiente de Histéresis.....	26
Tabla XIII. Valores del coeficiente K_{oc}	28

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Tipos de isothermas de adsorción.....	11
Figura 2. Recta de calibrado del ibuprofeno.....	15
Figura 3. Curvas de adsorción.....	19
Figura 4. Isothermas de adsorción linealizadas de <i>Freundlich</i>	21
Figura 5. Curvas de desorción.....	24
Figura 6. Isothermas de desorción linealizadas de <i>Freundlich</i>	27

ÍNDICE DE ABREVIATURAS

ACN: acetonitrilo

H: Coeficiente de Histéresis

HPLC-UV: Cromatografía Líquida de Alta Resolución con detector ultravioleta

K_d : Coeficiente de distribución

K_f : Coeficiente de *Freundlich*

K_{oc} : Coeficiente de carbono orgánico

rpm: revoluciones por minuto

1. RESUMEN

Los productos farmacéuticos y de higiene personal están emergiendo como contaminantes en el medio ambiente, lo que conlleva una creciente preocupación en la conciencia de la población. La mayoría de los estudios sobre el destino ambiental de estos productos se han centrado en los procesos de tratamiento de las aguas residuales, en los ambientes acuáticos, y en los lodos de depuración, sin embargo, poco se sabe acerca de su comportamiento en los suelos agrícolas.

El presente trabajo se centra en el estudio de la adsorción-desorción del ibuprofeno en de cuatro muestras de suelo agrícola potenciales receptores del recurso por la reutilización de aguas residuales regeneradas.

El ensayo de adsorción utilizando es el método de equilibrio en batch con su posterior análisis mediante la ecuación de *Freundlich*, ya que esta constatado por múltiples estudios anteriores que es el mejor método para la mezcla de la fase acuosa con la fase sólida y que la adsorción está bien descrita siguiendo éste modelo linealizado.

Los resultados obtenidos sobre el coeficiente de distribución, k_d y la tasa de retención, sugieren que el ibuprofeno tiene alto potencial para infiltrarse en el terreno y contaminar aguas subterráneas. La poca tasa de retención del ibuprofeno hallada en las muestras de suelo parece estar influenciada por la baja cantidad de materia orgánica y de arcilla que presentaban las muestras. El coeficiente de Histéresis disminuyó al ir aumentando progresivamente la concentración del ibuprofeno en las muestras, lo que implica que la desorción se ve favorecida a niveles de adsorción baja del contaminante.

La actividad microbiana del suelo juega, por tanto, un papel significativo en la degradación del contaminante en este tipo de suelo si se pretende no contaminar el medio edáfico ni las aguas subterráneas, puesto que se ha detectado una gran movilidad del contaminante que normalmente se traduce en una biodisponibilidad elevada.

2. INTRODUCCIÓN

La reutilización del agua es una de las alternativas para la gestión que presenta mayores ventajas medioambientales, pero al disfrutar de los beneficios de la reutilización de las aguas residuales tratadas no hay que olvidar los efectos adversos resultantes de los contaminantes orgánicos en los efluentes derivados. Alguno de ellos son los contaminantes orgánicos emergentes, como los productos farmacéuticos y de higiene personal.

En los últimos años, ha crecido la conciencia sobre el aumento de contaminantes en aguas residuales urbanas, como compuestos farmacéuticos activos, disruptores endocrinos y productos de higiene personal. Estos contaminantes es probable que a largo plazo se acumulen en los suelos si se produce la irrigación, lo cual puede provocar problemas ambientales tales como el riesgo de contaminación a las aguas subterráneas¹. En este sentido, se hace necesaria la investigación sobre la capacidad de adsorción, persistencia y desorción de estos contaminantes en los suelos agrícolas que reciben aguas residuales tratadas para el riego.

Los productos farmacéuticos se liberan al ambiente de varias maneras. Puede ser por medio de la excreción doméstica, veterinaria u hospitalaria, por el vertido de productos caducados o que sobraron y no se utilizaron, o bien cuando se desechan los residuos de la fabricación. Como fueron elaborados con una resistencia biológica y alta solubilidad, esto hace que lleguen al medioambiente y mantengan su actividad farmacológica fuera de los ambientes para los que fueron diseñados, por tanto son sustancias contaminantes.

Debido al alto consumo de ibuprofeno, éste es uno de los medicamentos que más aparecen en los análisis de aguas residuales y por eso se eligió para este estudio.

El ibuprofeno es un antiinflamatorio no esterooidal utilizado para el tratamiento del dolor, dismenorrea, inflamación y fiebre. El hidroxibuprofeno y el carboxibuprofeno son los principales metabolitos identificados en aguas residuales². Solo un 8% del medicamento se excreta sin ninguna modificación en su estructura y un 14% como glucoronidos. De hecho, el ibuprofeno es uno de los principales contaminantes encontrados en las plantas de tratamiento de aguas residuales. A través de estas plantas se consigue un 90% de eliminación³, pero a pesar de este nivel tan alto de depuración, la concentración de ibuprofeno se presenta elevada en los efluentes, por lo que puede llegar hasta las aguas superficiales y por infiltración también contaminar las subterráneas cuando se riega con agua reutilizada.

¹ Kinney et al., 2006; Ternes et al., 2007; Xu et al., 2009a,b.

² Stumpf et al., 1998; Buser et al., 1999.

³ Ternes, 1998.

2.1. Proceso de adsorción en suelo

La adsorción es un proceso mediante el cual la materia que se encuentra disuelta en una fase fluida (gas o líquido) y que se denomina adsorbato, se concentra sobre la superficie de otra fase (generalmente sólida, el suelo) denominada adsorbente.

Cabe distinguir tres tipos de adsorción según el tipo de atracción (eléctrica, fuerzas *Van der Waals* o de naturaleza química) entre el soluto y el adsorbente.

- La adsorción tipo eléctrico o adsorción por intercambio hace referencia al proceso mediante el cual los iones de una sustancia se concentran en una superficie como resultado de la atracción electrostática en las zonas superficiales cargadas.
- La adsorción por fuerzas de *Van der Waals* o adsorción física. En este caso, la molécula adsorbida no está fija en un lugar específico de la superficie, sino que más bien está libre de trasladarse dentro de la interfase.
- Adsorción química activa o quimisorción, que alude a que el adsorbato forma unos enlaces fuertes localizados en los centros activos del adsorbente.

La mayor parte de los fenómenos de adsorción son combinaciones de los tres tipos y, de hecho, no es fácil distinguir entre adsorción física y química.

La adsorción de una especie química presente en la solución del suelo (adsorbato) por los constituyentes de la fase sólida del suelo (adsorbente), ocurre debido a la interacción entre la superficie activa de las partículas sólidas y el adsorbato. La cantidad adsorbida de una determinada especie depende no sólo de la composición del suelo sino también de la especie química de la que se trata y de su concentración en la solución.

La retención de los compuestos por el suelo es un fenómeno generalmente caracterizado por las isothermas de adsorción, que representa el contaminante adsorbido C_s , en función de la concentración de la disolución C_w , cuya expresión general es:

$$C_s = K_d \cdot C_w$$

Donde K_d es la constante de adsorción o coeficiente de distribución / partición.

Cuando la isoterma no es lineal, hay otras aproximaciones para describir la distribución entre el suelo y la disolución. Las más utilizadas son las de Freundlich y Langmuir⁴.

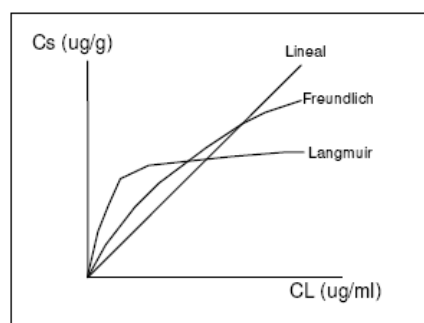


Figura 1. Tipos de isothermas de adsorción.

2.2. Proceso de desorción en suelo

La adsorción del contaminante al suelo consiste en la acumulación del mismo en la interfase sólido-agua o sólido-aire, siendo la desorción el proceso inverso⁵. Puesto que, salvo en casos de extremada aridez, las partículas sólidas del suelo están siempre rodeadas por al menos una fina película de agua, los procesos de adsorción más frecuentes son los que se dan en la interfase suelo-agua.

La adsorción-desorción es un proceso dinámico por el cual las moléculas están continuamente pasando de la superficie del suelo a la solución y viceversa. En cuanto a la desorción de las moléculas adsorbidas, ésta puede ser total, en cuyo caso se habla de adsorción reversible, o puede no serlo en gran medida⁶, hablando en este caso de adsorción irreversible. La irreversibilidad o histéresis es un aspecto muy importante ya que en gran medida determina la biodisponibilidad del contaminante en el suelo. La adsorción afecta al resto de procesos que determinan el comportamiento del contaminante en el suelo: su movimiento, actividad biológica y persistencia, puesto que normalmente hace que el contaminante no esté disponible para su transporte o biodegradación, mientras que la desorción provoca el efecto inverso⁷.

⁴ Bertrán te al., 2002.

⁵ Cornejo et al., 2000.

⁶ Fogg et al., 2003.

⁷ Cruz-Guzmán, 2007.

3. OBJETIVOS

El presente trabajo plantea, atendiendo a lo anteriormente expuesto, el estudio de la capacidad de movilidad del contaminante ibuprofeno en cuatro muestras de suelo para caracterizar y examinar la posible contaminación edáfica y de las aguas subterráneas.

Para ello, en este proyecto se marcan los siguientes objetivos específicos:

- Evaluación de la capacidad de adsorción del ibuprofeno sobre las cuatro muestras de suelo.
- Estudio del proceso de desorción y cálculo de la cantidad de contaminante adsorbido irreversiblemente sobre el suelo.
- Determinación de los parámetros relacionados con este fenómeno para su descripción.

4. MATERIALES Y METODOLOGÍA

4.1. Estudios previos

4.1.1. Recogida de muestras de suelo

La zona correspondiente se sitúa en una ladera suave y alomada posicionada entre el arroyo de Alcarrayón al SO y las cotas de La Pachón (147 m) y Olivar alto (134 m) situadas en Castilleja del Campo, al NE de Carrión de los Céspedes (Sevilla)⁸. La recogida de muestras se realizó a una profundidad comprendida entre 0-30 cm desde la superficie del terreno.

4.1.2. Preparación de las muestras

Las muestras se transportaron en bolsas de plástico hasta el laboratorio donde se desecaron para eliminar el exceso de humedad y se tamizaron a 2 mm. Posteriormente se mantuvieron con su clave de identificación en bolsas de plástico herméticas en condiciones óptimas hasta el comienzo de los ensayos.

4.1.3. Análisis de las características físico-químicas del suelo

De las cuatro muestras de suelo utilizadas para este proyecto, se han obtenido los siguientes resultados:

Tabla I. Principales propiedades de las cuatro muestras de suelo.

	Muestra A	Muestra B	Muestra C	Muestra D
pH	7,63	7,85	7,95	8,01
Conductividad eléctrica (dS/m)	0,20	0,20	0,24	0,14
CaCO₃ (%)	0,21	0,13	0,18	0,15
Materia orgánica (%)	1,39	1,23	1,11	1,75
Arena (%)	42,50	47,50	45,00	37,50
Limo (%)	30,00	32,50	40,00	50,00
Arcilla (%)	27,50	20,00	15,00	12,50
Clase textural	Franco arcilloso	Franco	Franco	Franco

⁸ González-Naranjo, 2010.

4.2. Equipos y materiales de laboratorio

A continuación, se describen los diferentes equipos y materiales utilizados para la realización de los ensayos:

Tabla II. Reactivos empleados para el análisis.

Reactivo	Marca	Pureza
Acetonitrilo (ACN)	Scharlau	Grado HPLC > 99,9%
Metanol	Scharlau	Grado HPLC > 99,9%
Agua desionizada	Sartorius	Mili-Q
Ibuprofeno	Sigma-Aldrich	> 98%

Tabla III. Equipos empleados para el análisis.

Equipo	Marca	Modelo
Centrífuga	Eppendorf	Centrifuge 5180R
pHmetro	Crison	PH 25
Balanza Analítica	SATORIUS	BA210S
Balanza de precisión $\pm 0,01g$	Gibertino	Europe
Bomba de vacío	Telstar	S4130
Agitador orbital	P. Selecta	Rotabit
Campana de flujo laminar	Telstar	AV-30/70
HPLC-UV	Agilent Technologies	HPLC-1200 Series

4.3. Metodología

4.3.1. Determinación de las isotermas de adsorción

Se determinó mediante ensayos de adsorción en batch. Para ello se pusieron en contacto 5 g de suelo seco con 25 mL de 0,02 equiM de NaCl y CaCl₂ con concentraciones de 0, 0,5, 1, 2, 5 y 10 mg L⁻¹ de ibuprofeno, todo ello por triplicado.

Suspensiones de las disoluciones con los cuatro tipos de suelo se mezclaron continuamente durante 24 horas en un agitador orbital a temperatura ambiente. Después de la agitación, fueron separadas la fase sólida de la acuosa mediante filtración a vacío.

Los sobrenadantes fueron filtrados a través de un filtro de papel de 0,45 μm de diámetro de poro y guardados en botes de cristal de 100 mL para su posterior análisis por HPLC-UV.

4.3.2. Determinación de las isotermas de desorción

La fase sólida se resuspendió en 25 mL de disolución 0,02 equiM de NaCl y CaCl₂ y se llevó de nuevo al agitador orbital durante 24 horas para que se produjera la mezcla. Después de la agitación a temperatura ambiente, fueron centrifugados a razón de 2.000 rpm durante 10 minutos para separar la fase sólida de la fase acuosa. La decantación de los sobrenadantes fueron filtrados a través de un filtro de papel de 0,45 μm de diámetro de poro y fueron guardados en botes de cristal de 100 mL para su posterior análisis en HPLC-UV.

4.3.3. Cuantificación del ibuprofeno

Las concentraciones de ibuprofeno de las fases líquidas filtradas y guardadas fueron determinadas a través del equipo HPLC-UV, equipado con una columna C-18 de la marca *Phenomenex* con unas dimensiones (15 cm x 4,60 mm, 5 μm). El ibuprofeno fue eluido a un caudal de 2 mL min⁻¹, usando para ello condiciones isocráticas a razón de 37:63 (ACN/agua Mili-Q). El pH de la fase acuosa fue ajustado a un pH de 2,5 mediante la adición de ácido ortofosfórico. La concentración fue detectada mediante absorción UV a una longitud de onda de 210 nm.

Mediante una recta de calibrado realizada previamente con unas diluciones seriadas desde 0 a 10 mg L⁻¹ de ibuprofeno, se obtiene la ecuación que relaciona la concentración de ibuprofeno con el área de salida del cromatograma del HPLC-UV. Con dicha ecuación se va a poder determinar que concentración del contaminante es adsorbido y recuperado de la fracción de suelo.

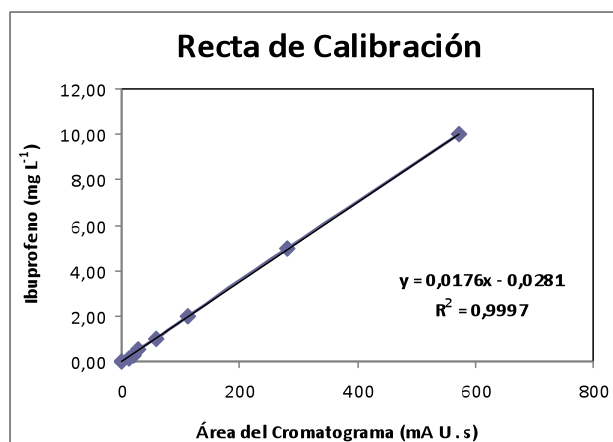


Figura 2. Recta de calibrado del ibuprofeno.

4.3.4. Tratamiento de los datos experimentales

En este estudio, los equilibrios de adsorción-desorción han sido descritos usando la ecuación de *Freundlich* $C_s = K_f C_w^n$, cuyo ajuste linealizado toma la forma, $\log C_s = \log K_f + n \log C_w$, donde C_s y C_w son las concentraciones en el equilibrio de la fase sólida y la fase acuosa (expresado en $\mu\text{g g}^{-1}$ y mg L^{-1} respectivamente)⁹. El coeficiente de distribución, K_d , fue calculado con la siguiente ecuación $K_d = C_s/C_w$. El K_{oc} , se calculó por la normalización de K_d con el contenido de CO (carbono orgánico) de acuerdo a $K_{oc} = K_d/\text{CO} \times 100\%$ ¹⁰. El coeficiente de Histéresis, H, fue calculada con la fórmula $H = n_d/n$, donde n y n_d son las constantes de *Freundlich* de las isothermas de adsorción y desorción, respectivamente.¹¹

⁹ Carmo et al., 2000 ; Xu et al., 2009.

¹⁰ Tang et al., 2009.

¹¹ Barriuso et al., 1994.

5. RESULTADOS

5.1. Adsorción

Los resultados obtenidos tras la analítica por HPLC-UV pueden visualizarse en la siguiente tabla.

Tabla IV. Concentraciones de ibuprofeno medidas en la solución de equilibrio de los ensayos de adsorción.

Muestra	Repetición	Ibuprofeno equilibrio (mg L ⁻¹)					
		Punto 1	Punto 2	Punto 3	Punto 4	Punto 5	Punto 6
A	I	0,00	0,37	0,74	1,53	3,93	2,10
	II	0,00	---	0,79	1,49	3,92	7,07
	III	0,00	0,41	0,74	1,49	3,94	7,04
	Media	0,00	0,39	0,77	1,51	3,93	7,06
B	I	0,00	0,37	0,70	1,50	3,87	7,64
	II	0,00	0,37	0,70	---	3,93	7,60
	III	0,00	0,38	0,72	1,58	3,88	7,51
	Media	0,00	0,37	0,71	1,54	3,89	7,59
C	I	0,00	0,00	0,93	1,33	3,98	7,67
	II	0,00	0,00	0,97	1,40	3,97	7,51
	III	0,00	0,00	---	1,40	3,96	---
	Media	0,00	0,00	0,95	1,38	3,97	7,59
D	I	0,00	0,39	0,99	1,95	3,90	7,77
	II	0,00	0,42	0,99	1,95	3,80	7,72
	III	0,00	0,38	1,00	1,98	3,78	7,81
	Media	0,00	0,40	0,99	1,96	3,83	7,77

A partir de los datos anteriores, se obtuvo los valores medios de ibuprofeno adsorbido por el suelo.

Tabla V. Valores medios de la cantidad de ibuprofeno adsorbido por el suelo.

Muestra	Ibuprofeno adsorbido (mg kg ⁻¹)					
	Punto 1	Punto 2	Punto 3	Punto 4	Punto 5	Punto 6
A	0,00	0,56	1,14	2,47	5,35	14,72
B	0,00	0,65	1,46	2,29	5,53	12,06
C	0,00	2,5	0,25	3,12	5,14	12,05
D	0,00	0,52	0,04	0,21	5,87	11,17

La Figura 3 muestra las cuatro curvas de adsorción (media de las concentraciones de ibuprofeno adsorbido frente a las medias de las concentraciones de equilibrio).

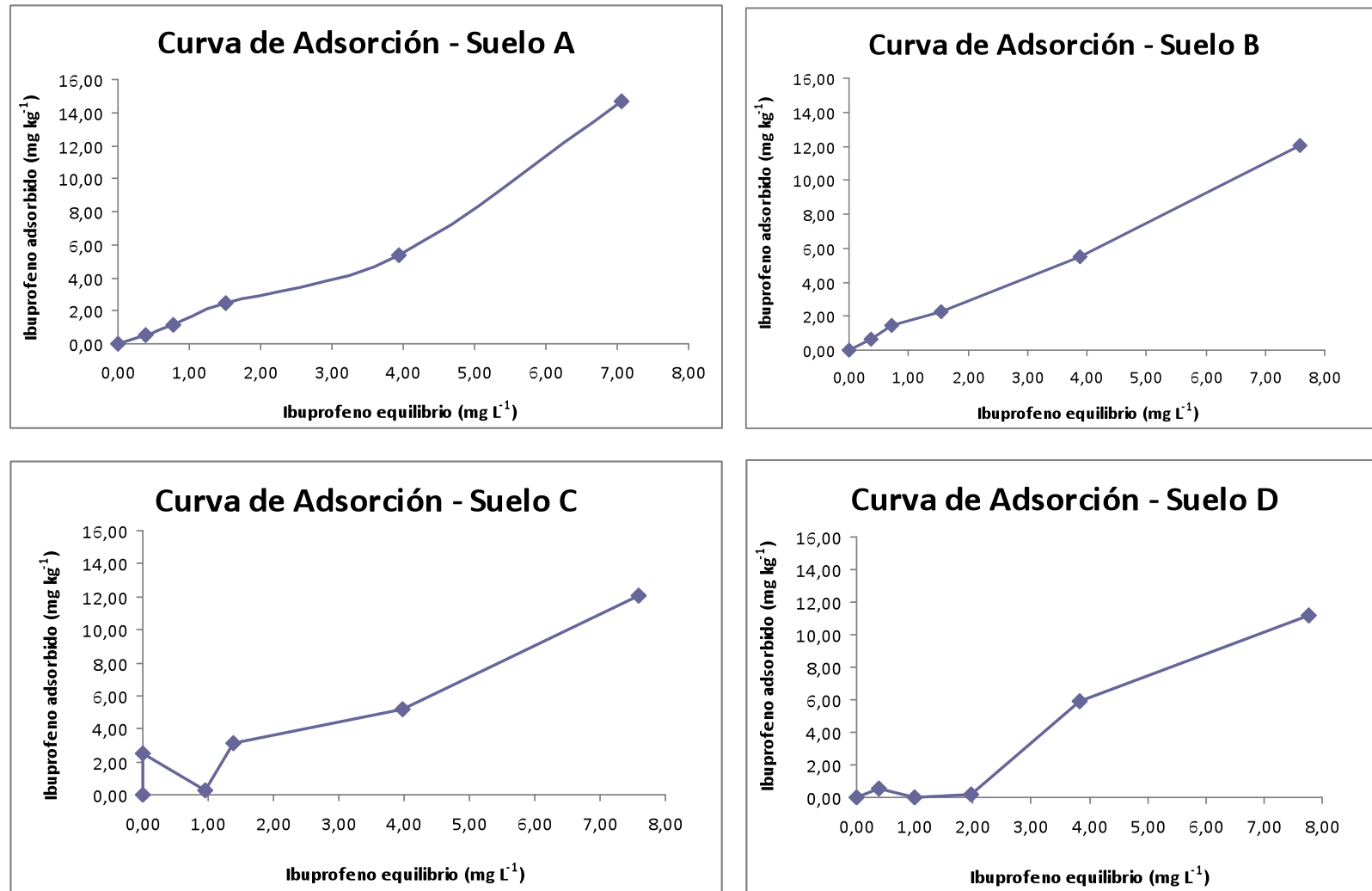


Figura 3. Curvas de adsorción.

La Figura 4 muestra las isotermas de adsorción en las cuatro muestras analizadas de suelo. Para todas ellas, la adsorción ha sido descrita por la ecuación de *Freundlich* linealizada en el rango de las concentraciones en equilibrio, con coeficientes de correlación R^2 que van desde 0,9420 hasta 0,9903. Los coeficientes de adsorción K_f están listados en la Tabla X. El valor de K_f que se obtiene de la linealización de la ecuación de *Freundlich* refleja la afinidad de la sustancia con el suelo¹².

Tabla VI. Valores del coeficiente de distribución por muestra.

Muestra	Coeficiente de distribución K_d ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)						Media
	Punto 1	Punto 2	Punto 3	Punto 4	Punto 5	Punto 6	
A	---	1,46	1,47	1,64	1,36	2,09	1,60
B	---	1,74	2,07	1,49	1,42	1,59	1,66
C	---	---	0,26	2,27	1,29	1,59	1,35
D	---	1,31	0,03	0,11	1,53	1,44	0,88

Tabla VII. Valores del coeficiente de carbono orgánico por muestra.

Muestra	Coeficiente de Carbono Orgánico K_{oc} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)						Media
	Punto 1	Punto 2	Punto 3	Punto 4	Punto 5	Punto 6	
A	---	179,96	181,46	202,54	167,93	257,51	197,88
B	---	242,27	287,05	206,63	197,22	220,72	230,78
C	---	---	40,63	349,58	199,23	244,14	208,39
D	---	128,64	2,48	10,76	150,44	141,03	86,67

¹² Chen et al., 1999.

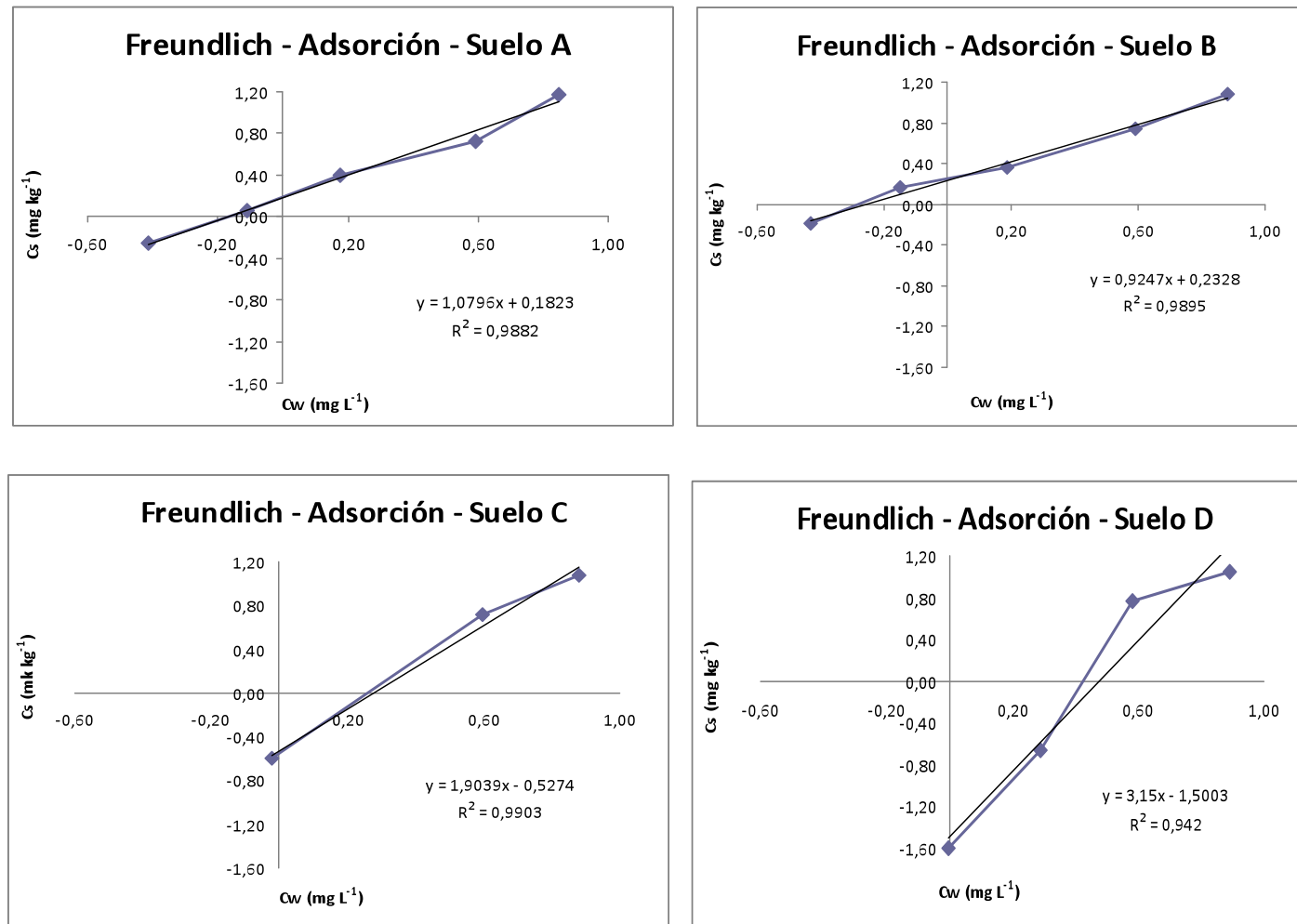


Figura 4. Isothermas de adsorción linealizadas de *Freundlich*.

5.2. Desorción

A continuación se muestran los resultados obtenidos de la desorción tras ser analizados en HPLC-UV.

Tabla VIII. Concentraciones de ibuprofeno medidas en la solución de equilibrio de los ensayos de desorción.

Muestra	Repetición	Ibuprofeno equilibrio (mg L ⁻¹)					
		Punto 1	Punto 2	Punto 3	Punto 4	Punto 5	Punto 6
A	I	0,00	0,03	0,13	0,38	0,59	1,00
	II	0,00	---	0,16	0,39	0,59	1,01
	III	0,00	---	---	0,11	0,60	1,00
	Media	0,00	0,03	0,14	0,38	0,59	1,00
B	I	0,00	---	---	0,19	0,52	0,82
	II	0,00	---	---	0,20	0,55	0,85
	III	0,00	---	0,14	0,19	0,56	0,83
	Media	0,00	0,00	0,14	0,19	0,54	0,83
C	I	0,00	---	---	0,23	0,53	0,86
	II	0,00	---	---	0,22	0,55	0,92
	III	0,00	---	---	0,23	0,52	1,00
	Media	0,00	0,00	0,00	0,23	0,53	0,93
D	I	0,00	0,00	0,13	0,18	0,37	0,66
	II	0,00	0,00	0,11	0,14	---	0,69
	III	0,00	0,00	---	0,16	0,38	0,70
	Media	0,00	0,00	0,12	0,16	0,37	0,69

A partir de los datos anteriores, se obtuvo los valores medios de ibuprofeno adsorbido por el suelo.

Tabla IX. Valores medios de la cantidad de ibuprofeno retenido irreversiblemente por el suelo.

Muestra	Ibuprofeno adsorbido (mg kg ⁻¹)					
	Punto 1	Punto 2	Punto 3	Punto 4	Punto 5	Punto 6
A	0,00	0,39	0,41	0,56	2,39	9,70
B	0,00	0,65	0,77	1,33	2,80	7,89
C	0,00	2,50	0,25	1,99	2,47	7,40
D	0,00	0,52	0,00	0,00	4,00	7,75

La Figura 5 muestra las cuatro curvas de desorción (media de las concentraciones de ibuprofeno retenido frente a las medias de las concentraciones desorbidas).

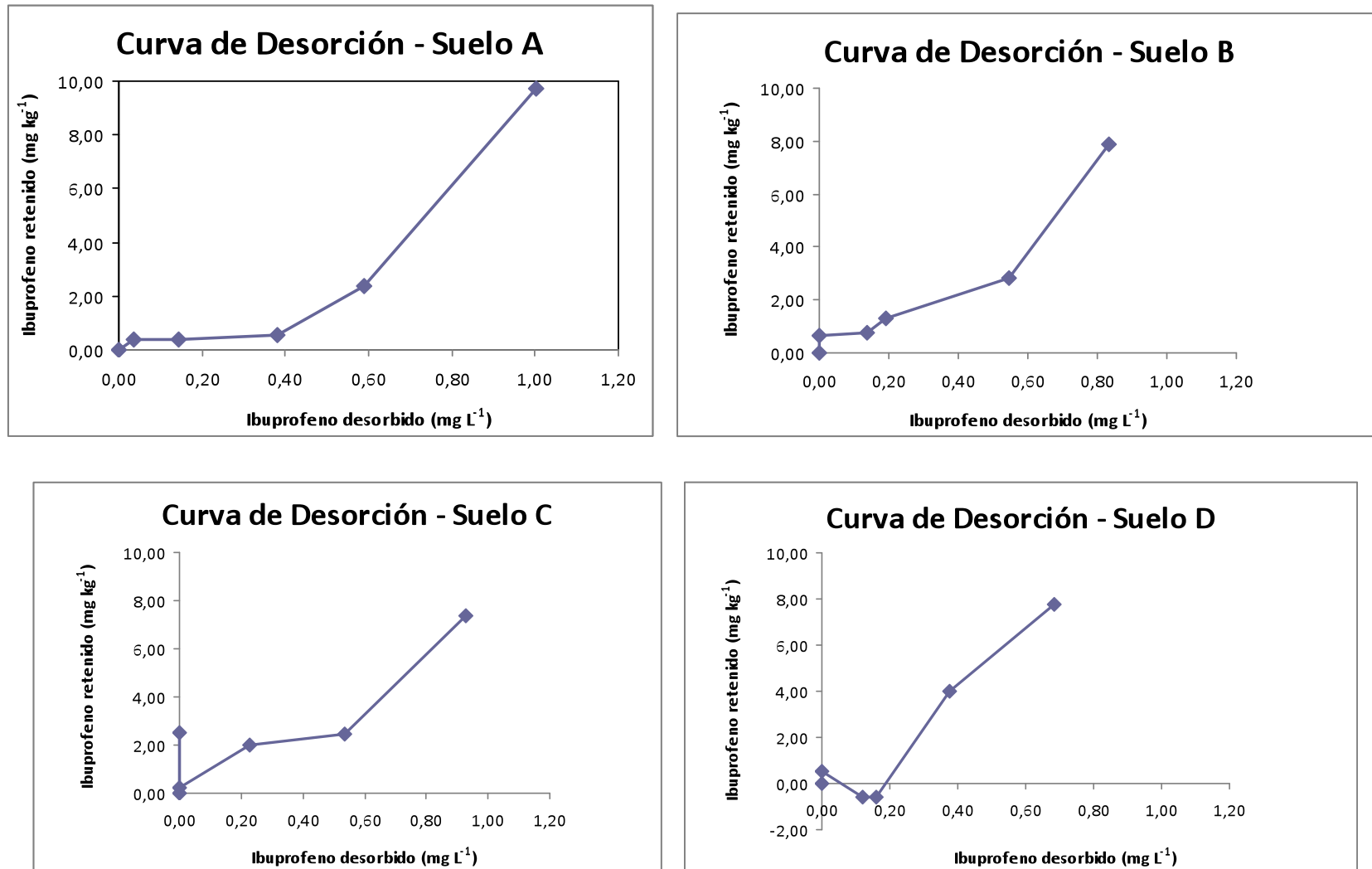


Figura 5. Curvas de desorción.

La Figura 6 muestra las isotermas de desorción en las cuatro muestras del suelo seleccionado mientras que la Tabla X expone los diferentes parámetros de adsorción y desorción.

Tabla X. Valores de los parámetros de adsorción y desorción de ibuprofeno retenido en las cuatro muestras de suelo.

Muestra	Adsorción			Desorción		
	<i>n</i>	K_f	R^2	<i>n</i>	K_f	R^2
A	1,079	1,521	0,988	2,928	10,055	0,996
B	0,925	1,709	0,989	1,154	7,798	0,944
C	1,904	0,297	0,990	0,872	6,259	0,778
D	2,969	0,042	0,942	1,092	11,706	1

Tabla XI. Valores medios de la capacidad de retención de las cuatro muestras de suelo y porcentaje de percolación/degradación.

Muestra	Capacidad de retención (%)						Media
	Punto 1	Punto 2	Punto 3	Punto 4	Punto 5	Punto 6	
A	---	15,72	8,25	5,64	9,57	19,40	11,72
B	---	25,86	15,41	13,31	11,22	15,78	16,32
C	---	100	5,02	19,91	9,90	14,79	29,92
D	---	20,79	---	---	16,00	15,49	15,75

Muestra	% Retención	% Percolación /Degradación
A	11,72	88,28
B	16,32	83,68
C	29,92	70,08
D	15,75	84,25
Media	18,43	81,57

A continuación se presentan los valores obtenidos para el coeficiente de Histéresis.

Tabla XII. Valores del coeficiente de Histéresis.

Muestra	H						Media
	Punto 1	Punto 2	Punto 3	Punto 4	Punto 5	Punto 6	
A	---	0,30	0,64	0,77	0,55	0,34	0,52
B	---	0,00	0,47	0,42	0,49	0,35	0,35
C	---	0,00	0,00	0,36	0,52	0,39	0,25
D	---	0,00	23,70	3,73	0,32	0,31	5,61

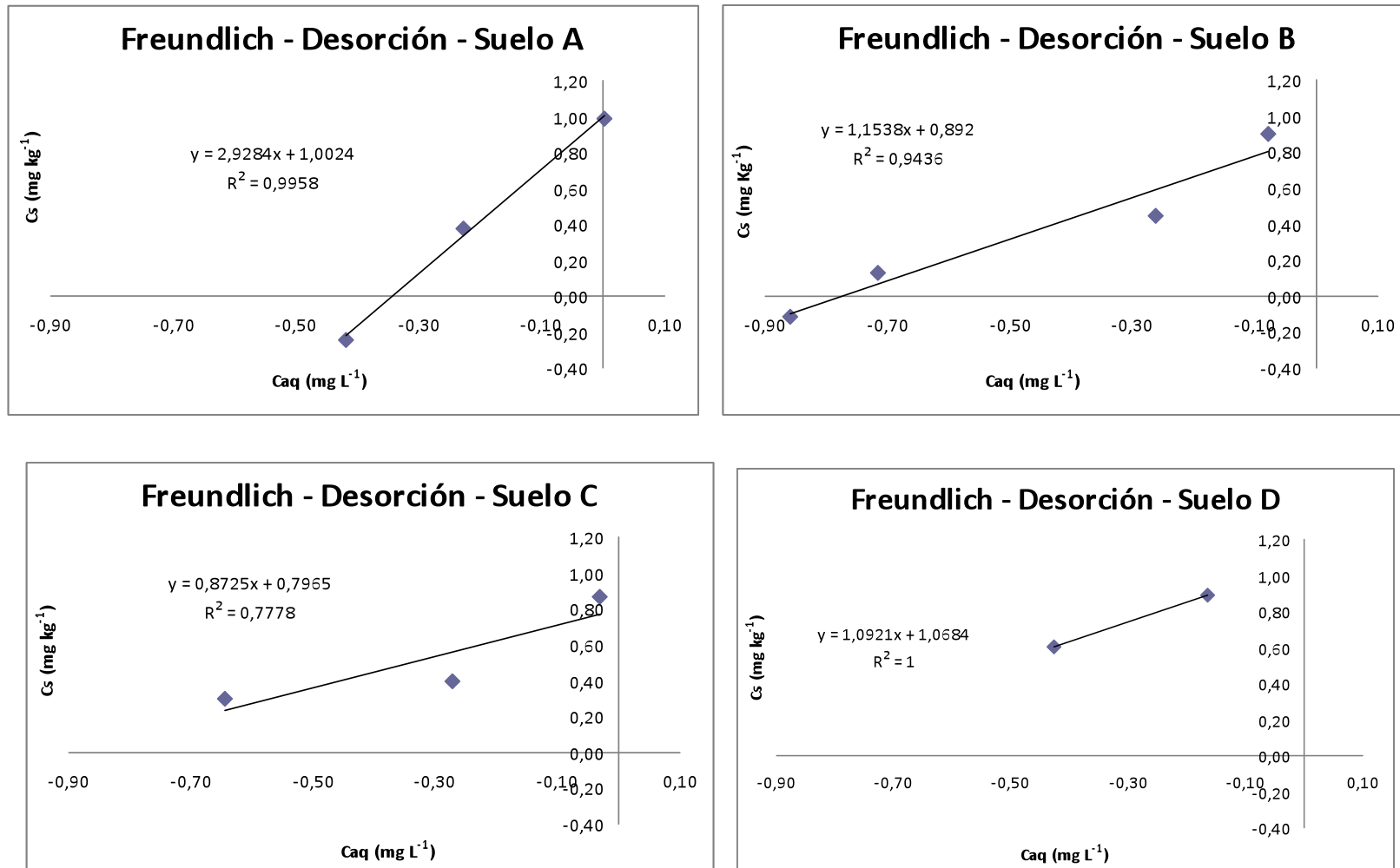


Figura 6. Isotermas de desorción linealizadas de *Freundlich*.

6. DISCUSIÓN

Una vez analizados los resultados del apartado anterior y atendiendo a los valores presentados en las Tablas VI y X referentes a valores de K_d y K_f de adsorción-desorción respectivamente, se puede comprobar que a mayor % de arcilla en el suelo, mayor es el coeficiente de distribución.

Así mismo trabajos previos indican que, generalmente, los coeficientes de adsorción de muchos compuestos se incrementan con el contenido de materia orgánica en el suelo, mientras que en otros casos, la adsorción depende del contenido en arcilla del suelo¹³.

Comparando los resultados obtenidos mediante otros estudios ya realizados con propiedades del suelo similares a los utilizados en este estudio, % arena [37,50 – 47,50], % Limo [30 - 50], % en arcilla [12,50 – 27,50] y en materia orgánica [1,11 – 1,75], se puede comprobar que presentan similitudes. El rango en el que se mueve el coeficiente de distribución K_d es entre 0,88 a 1,66 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ y el coeficiente de *Freundlich*, entre 0,042 – 1,709, mientras que en el estudio de Styszko et al., los valores se encuentran en un rango de 1,14 – 2,29 para K_d y de 0,25 – 5,48 para el coeficiente de *Freundlich*. En el estudio de Traugott et al. también se obtienen resultados similares, K_d del orden de 0,18 – 1,69 y K_f entre 0,21 – 0,83.

Los valores obtenidos en la Tabla VII para el coeficiente de carbono orgánico, muestran unos resultados de K_{oc} bajo, lo cual implica que el contaminante orgánico se fija más débilmente en la materia orgánica del suelo, por lo que va a estar más disponible para el proceso de biodegradación bacteriana¹⁴.

Tabla XIII. Valores del coeficiente K_{oc} .

VALORES DEL COEFICIENTE	
< 10	<p style="text-align: center;">K_{oc} DÉBIL</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ El contaminante puede distribuirse en medio acuoso y atmosférico ▪ El contaminante puede no ser fijado a la materia orgánica del suelo
10 – 100	
100 – 1.000	<p style="text-align: center;">K_{oc} MODERADO A FUERTE</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ El contaminante se puede fijar en el suelo, sedimento, biota y materia orgánica fuertemente y permanecer inmóvil
1.000 – 10.000	
10.000 – 100.000	<p style="text-align: center;">K_{oc} MUY FUERTE</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ El contaminante permanece inmóvil en el suelo ante cualquier proceso de degradación.
> 100.000	

¹³ Zhang and Cooper, 1996.

¹⁴ Zhang and Cooper, 1996.

De lo anteriormente expuesto, se deduce que el contaminante que se sitúa en unos rangos de K_{oc} de 86,67 a 230,78, queda moderadamente fijado en el suelo. La normalización de la adsorción de los coeficientes de K_d a la fracción de carbono orgánico del suelo K_{oc} , con su forma logarítmica, muestran un valor promedio de 2,26. Comparándolo con otros estudios previos, se puede contrastar que el resultado obtenido presenta similitud, ya que Traugott et al. obtuvo en sus experimentos en Batch un $\log K_{oc}$ entre 2,14 – 2,21 y Styszko et al., entre 1,22 – 2,53.

Referente a los resultados expuestos en la Tabla XI (valores medios de la capacidad de retención de las cuatro muestras de suelo y porcentaje de percolación/degradación), se puede concluir que las muestras de suelo recogidas presentan un bajo índice de retención, a penas un 18,43 % (valor promedio), lo que significa que el resto podrá percolar hacia capas inferiores del medio edáfico y llegar a contaminar aguas subterráneas o por el contrario podrá ser degradado por la flora microbiana del suelo.

La Tabla XII muestra la desorción del ibuprofeno en los suelos a diferentes concentraciones. Al mismo tiempo, el coeficiente de Histéresis de la desorción, H , se encontró que era menor de 1 en la mayoría de los suelos. El coeficiente de Histéresis es adimensional, cuando la histéresis es nula ($H = 1$), la adsorción es reversible, cuando la histéresis es mayor que 1, la adsorción es irreversible (la adsorción y la desorción siguen diferentes rutas)¹⁵. Generalmente, un valor de H cercano a 1 significa que el proceso de desorción se produce tan rápido como la adsorción, es decir, es totalmente reversible. Para que se produzca en fenómeno de histéresis el valor de H debe ser inferior a 0,7¹⁶, por lo tanto, a excepción de la muestra del suelo D, la desorción del ibuprofeno presentaba el proceso de histéresis, lo que sugiere que la adsorción del ibuprofeno en el suelo D no es totalmente reversible.

En este estudio, se observó una característica interesante sobre el coeficiente de Histéresis, éste disminuye (de forma general) según aumenta la concentración de ibuprofeno inicial, lo que indica que la desorción se ve favorecida a niveles de adsorción baja del contaminante.

¹⁵ Poggi-Varaldo et al., 2002.

¹⁶ Ding and Rice, 2011.

7. CONCLUSIONES

En relación al primer objetivo, evaluar la capacidad de adsorción del ibuprofeno en las cuatro muestras de suelo, se puede concluir que estas muestras presentan una baja capacidad para adsorber el contaminante. Este comportamiento de los suelos estudiados, posiblemente está relacionado con el elevado contenido en arena frente al bajo porcentaje de materia orgánica y arcilla, que se reconocen como los principales agentes de la retención de contaminantes orgánicos en el medio edáfico.

Otra conclusión que se obtiene del primer objetivo es que a medida que se incrementa la concentración de ibuprofeno en las muestras, no aumenta la cantidad de contaminante adsorbido, es decir, para todas las concentraciones ensayadas se adsorbe más o menos lo mismo. Futuras líneas de investigación relacionadas con este estudio deberán centrarse en la utilización de concentraciones de ibuprofeno diferente a las utilizadas para constatar que sigue cumpliéndose esta conclusión. Además, otro posible estudio relacionado con este trabajo podría focalizarse en el estudio de las mismas concentraciones ensayadas pero en unas muestras de suelo con mayor cantidad de materia orgánica y de arcilla, para así comprobar que, con dicho aumento, también se incrementa la capacidad de adsorción en el suelo.

En cuanto al segundo objetivo, estudio del proceso de desorción y cálculo de la cantidad de contaminante adsorbido irreversiblemente sobre el suelo, los resultados indican que el ibuprofeno es un contaminante móvil en el suelo, dado que el valor de K_{oc} calculado es bajo y por ello, sólo es fijado en el suelo de forma moderada. Por tanto, conlleva a que este compuesto, una vez se ha aplicado sobre la superficie del suelo, puede infiltrarse en las capas inferiores hasta llegar al nivel freático o bien, puede estar disponible para la degradación bacteriana en el medio.

Finalmente concluir que del tercer objetivo, determinación de los parámetros relacionados con este fenómeno para su descripción, el valor de histéresis menor que 0,7 sugiere que el proceso tiene un alto índice de reversibilidad, lo que indica que el sorbato se va a poder desorber con mayor facilidad de la matriz sólida del suelo.

8. BIBLIOGRAFÍA

- Barriuso, E., Laird, D.A., Koskinen, W.C., Dowdy, R.H., 1994. *Atrazine desorption from smectites*, *Soil. Sci. Soc. Am. J.* 58, 1632-1638.
- Bertrán R.J., Núñez, D.J., 2002. *Química Física Vol. II. Capítulo 49: Las interfases sólido-líquido y sólido-gas*. 1204-1224.
- Buser, H.R., Poiger, T. y Müller, M.D., 1999. *Ocurrence and environmental behaviour of the chiral pharmaceutical drug ibuprofeno in surface waters and wastewater*. *Environ. Sci. Technol.* 33, 2529-2535.
- Carmo, A.M., Hundal, L.S., Thompson, M.L., 2000. *Sorption of hydrophobic organic compounds by soil materials: application of unit equivalent Freundlich coefficients*. *Environ. Sci. Technol.* 34, 4363-4369.
- Chen, Z., Xing, B., McGill, W.B., 1999. *A unified sorption variable for environmental applications of Freundlich equation*. *J. Environ. Qual.* 28, 1422-1428.
- Cruz-Guzmán, M., 2007. *La contaminación de suelos y aguas. Su prevención con nuevas sustancias naturales. Capítulo I: Procesos de transporte*. 34-38.
- Ding, G., Rice, J.R., 2011. *Effect of lipids on sorption/desorption hysteresis in natural organic matter*. *Chemosphere.* 84, 519-526.
- González-Naranjo, V., 2010. *Análisis de componentes emergentes en suelos regados con Agua Depurada*. 1-65.
- Kinney, C.A., Furlong, E.T., Werner, S.L., Cahill, J.D., 2006. *Presence and distribution of wastewater-derived pharmaceuticals in soil irrigated with reclaimed water*. *Environ. Toxicol. Chem.* 25, 317-326.
- Poggi-Varaldo, H.M., Rinderknecht-Seijas, N., Caffarel-Méndez, S., 2002. *Irreversibilidad en el comportamiento adsorptivo-desorptivo de contaminantes en suelos y sedimentos: Evaluación cuantitativa por medio de un coeficiente de histéresis diferencial*. *Interciencia.* 27, 180-185.
- Scheytt, T., Mersmann, P., Lindstädt R., Heberer T., 2005. *Determination of sorption coefficients of pharmaceutically active substances carbamazepine, diclofenac, and ibuprofen, in sandy sediments*. *Chemosphere* 60, 245-253.
- Stumpf, M., Ternes, T.A., Haberer, K., Baumann W., 1998. *Isolation of ibuprofeno-metabolites and their importance as pollutants of the aquatic environment*. *Vom Wasser* 91, 291-303.
- Styszko, K., Sosnowska, K., Wojtanowicz, P., Golas, J., Gorecki, J. Machersynski, M., 2010. *Sorption of ibuprofen on sediments from the Dobczyce (southern Poland) drinking water reservoir*. *Arch. Environ. Protec.* 36, 81-91.

- Tang, Z., Zhan, W., Chen, Y., 2009. *Adsorption and desorption characteristics of monosulfuron in Chinese soils*. J. Hazard. Mater. 166, 1351-1356.
- Ternes, T.A., 1998. *Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers*. Water Res. 32, 3245-3260
- Ternes, T.A., Bonerz, M., Herrmann, N., Teiser, B., Andersen, H.R., 2007. *Irrigation of treated wastewater in Braunschweig, Germany: an option to remove pharmaceuticals and musk fragrances*. Chemosphere 66, 894-904.
- Xu, J., Chen, W.P., Wu, L.S., Green, R., Chang, A.C., 2009a. *Leachability of some emerging contaminants in reclaimed municipal wastewater irrigated turf grass fields*. Environ. Toxicol. Chem. 28, 1842-1850.
- Xu, J., Chen, W.P., Wu, L.S., Chang, A.C., 2009b. *Adsorption and degradation of ketoprofen in soils*. J. Environ. Qual. 38, 1177-1182.
- Xu, J., Wu, L., Chang, A.C., 2009. *Degradation and adsorption of selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in agricultural soils*. Chemosphere. 77, 1299-1305.
- Yang, G., Zhang, Z., 1997. *Adsorption of Dibenzothiophene on Marine Sediments Treated by a Sequential Procedure*. Inter. Sci. 192, 398-407.
- Zhang, S.Q., Cooper, J.F., 1996. *Adsorption, desorption and degradation of three pesticides in different soil*. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 30, 15-20.