



TRANSPORTE DE KETOPROFENO A TRAVÉS DE LA ZONA NO SATURADA: MODELIZACIÓN DE ENSAYOS DE INFILTRACIÓN

TRANSPORT OF KETOPROFEN THROUGH THE UNSATURATED ZONE: COLUMN EXPERIMENT MODELLING

MÁSTER UNIVERSITARIO EN HIDROLOGÍA Y GESTIÓN DE RECURSOS HÍDRICOS

Presentado por:

D^a RAISA GABRIELA SALVI

Dirigido por:

Dra. D^a RAFFAELLA MEFFE y VIRTUDES MARTÍNEZ HERNÁNDEZ

Alcalá de Henares, a 03 de junio de 2020

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, me gustaría agradecer a mis tutoras Raffaella Meffe y Virtudes Martínez-Hernández, por guiarme en todo momento y enseñarme nuevos conceptos y referencias que me han sido de gran ayuda durante el proyecto. Sin su disposición en ayudarme y enseñarme el mejor camino a seguir hubiera sido muy difícil la realización de este trabajo.

A mis padres y familia, por su confianza y el apoyo que siempre me han dado, sobre todo durante la realización de este proyecto. Sin su impulso no habría sido posible llegar donde estoy ahora.

A mi marido que siempre ha sido mi ejemplo y por su energía transmitida durante todos estos años, llevándome siempre a avanzar y a superarme.

También quería agradecer a mis compañeros de Ramboll Iberia, que me recibieron con los brazos abiertos desde el primer día que llegué en Madrid. Desde el principio, me sentí parte del equipo. De la misma manera, agradezco a todos mis compañeros de Ramboll Brasil, por su constante apoyo a mi crecimiento profesional.

ÍNDICE

RESUMEN	6
1. INTRODUCCIÓN, JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS	7
1.1 INTRODUCCIÓN Y JUSTIFICACIÓN	7
1.2 OBJETIVOS.....	11
2. METODOLOGÍA	12
2.1 ENSAYOS DE INFILTRACIÓN A ESCALA DE LABORATORIO.....	12
2.2 MODELIZACIÓN NUMÉRICA	14
2.2.1 Modelo de Flujo.....	14
2.2.2 Modelo de Transporte Conservativo (Trazador).....	15
2.2.3 Modelo de Transporte Reactivo.....	16
2.2.4 Configuración de las Modelizaciones de las columnas S y VS	17
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	25
3.1 MODELO DE FLUJO Y TRANSPORTE CONSERVATIVO.....	25
3.1.1 Columna S.....	25
3.1.2 Columna VS.....	27
3.2 MODELO DE TRANSPORTE REACTIVO	30
3.2.1 Columna S.....	30
3.2.2 Columna VS.....	33
3.3 COMPARACIÓN ENTRE LAS COLUMNAS	34
4. CONCLUSIONES.....	38
4.1 INVESTIGACIONES FUTURAS.....	39
5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	40
6. ANEXOS	45

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de fases del desarrollo de los modelos.	12
Figura 2. Esquema de los ensayos en columna, cuyos datos fueron utilizados para las simulaciones (Meffe et al., 2017).....	13
Figura 3. Curva de paso (<i>breakthrough curve</i>) del trazador (Cl ⁻) obtenida a través del modelo de transporte conservativo de la columna S en comparación con los datos experimentales ($R^2 = 0,998$ y $RMSE = 3,233E-04$).....	26
Figura 4. Curva de paso (<i>breakthrough curve</i>) del trazador (Cl ⁻) obtenida a través del modelo de transporte conservativo de la columna VS en comparación con los datos experimentales ($R^2 = 0,977$ y $RMSE = 9,272E-04$).....	30
Figura 5. Curva de paso (<i>breakthrough curve</i>) del ketoprofeno obtenida a través del modelo de transporte reactivo de la columna S en comparación con los datos experimentales ($R^2 = 0,986$ y $RMSE = 5,831E-08$)	31
Figura 6. Curva de paso (<i>breakthrough curve</i>) del ketoprofeno obtenida a través del modelo de transporte reactivo de la columna VS en comparación con los datos experimentales ($R^2 = 0,994$ y $RMSE = 1,606E-09$).....	34
Figura 7. Curvas de paso (<i>breakthrough curves</i>) del ketoprofeno obtenidas a través del modelo matemático de transporte reactivo de las columnas S y VS en comparación con los datos observados.....	36

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Clasificación y ejemplos de CPEs (adaptado de Barceló, 2003).....	7
Tabla 2. Datos de entrada a los modelos no estacionarios en Hydrus-1D (dominio del modelo, parámetros de las capas de suelo y virutas de madera).....	21
Tabla 3. Datos de entrada a los modelos no estacionarios en Hydrus-1D (condiciones iniciales y de borde, parámetros de entrada del flujo y transporte, y parámetros a calibrar)	22
Tabla 4. Comparación entre los volúmenes de agua y flujos en el efluente de la columna S medidos cada día (Meffe et al., 2016) y volúmenes de agua y flujos simulados.....	25
Tabla 5. Valores calibrados de conductividad hidráulica saturada (K_s) y dispersividad longitudinal (α_L) de la columna S.	26
Tabla 6. Comparación entre los volúmenes de agua y flujos en el efluente de la columna VS medidos cada día (Meffe et al., 2016) y los volúmenes de agua y flujos simulados ...	28
Tabla 7. Valores calibrados de conductividad hidráulica saturada (K_s) y dispersividad longitudinal (α_L) de la capa de virutas de madera en la columna VS.	28
Tabla 8. Valores calibrados de coeficiente de distribución (K_d) y constante cinética de primer orden de degradación (μ_w) de la capa de suelos en la columna S.....	31
Tabla 9. Valores calibrados de coeficiente de distribución (K_d) y constante cinética de primer orden de degradación (μ_w) de la capa de virutas de madera en la columna VS.	33

TABLA DE ABREVIATURAS

AINE: Antiinflamatorio no esteroideo

α : parámetro empírico de ajuste de la curva característica del suelo

α_d : ángulo entre la dirección del flujo y el eje vertical

α_L : Dispersividad longitudinal

ARS: Agua residual sintética

c: concentración del soluto en la fase acuosa

Cl⁻: Cloruro

CPE: Contaminante de preocupación emergente

D^w: Coeficiente de dispersión hidrodinámico

EDAR: Estación de depuración de aguas residuales

EDTA: ácido etilendiaminotetraacético

FV: Filtro verde

h: Potencial de presión

I: factor de tortuosidad

J_w: flujo del agua

K: función de la conductividad hidráulica no saturada

K_d: Coeficiente de distribución

K_r: conductividad hidráulica relativa

K_s: Conductividad hidráulica saturada

μ_w : Coeficiente cinética de primer orden de degradación

MTBE: Metil t-butil éter

n: Parámetro empírico de ajuste de la curva característica del suelo

NaCl: Cloruro de sodio

PBDEs: éteres de difenilo polibromados

Q_r : contenido residual de agua

Q_s : contenido de agua a saturación

R: factor de retardo

R^2 : Coeficiente de determinación

RMSE: Raíz cuadrada del error cuadrático medio

ρ : densidad del suelo

S: término general de pérdida de agua

s: concentración del soluto en la matriz sólida

t: tiempo

θ : Contenido volumétrico de agua

v: velocidad promedio del agua a través de los poros del suelo

z: coordenadas espaciales

RESUMEN

El comportamiento del antiinflamatorio ketoprofeno ha sido descrito durante su infiltración a través del suelo de un filtro verde (FV) sin enmendar y enmendado con una capa de 10 cm de astillas de madera. Para ello, se han desarrollado dos modelos numéricos de transporte reactivo, los cuales simulan los resultados obtenidos experimentalmente en dos ensayos de infiltración publicados en Meffe et al. (2016, 2017).

La modelización de los datos observados se ha llevado a cabo mediante el software Hydrus-1D, que simula la dinámica unidimensional del flujo de agua y del transporte de solutos. Primeramente, se ha realizado las modelizaciones de flujo. A partir del modelo de transporte conservativo, se han calibrado los parámetros hidráulicos (conductividad hidráulica, K_s y dispersividad longitudinal, α_L). El modelo de transporte reactivo del ketoprofeno ha permitido la cuantificación de los procesos reactivos a los que el contaminante está sometido durante su infiltración en el FV, a través de la calibración de los parámetros relativos a los fenómenos de sorción (coeficiente de distribución - K_d) y degradación (constante cinética de primer orden de degradación - μ_w).

Los parámetros del transporte reactivo obtenidos en ambas columnas han confirmado lo descrito en la literatura. La presencia de astillas de madera incrementa los procesos de sorción y biodegradación en un FV, obteniéndose una K_d y μ_w para la capa de virutas de cerca de 2 órdenes de magnitud mayor que los mismos parámetros para la capa de suelo.

En cuanto a la utilización de virutas de madera para el tratamiento del ketoprofeno en el suelo, las curvas de llegada de este contaminante modelizadas con Hydrus-1D han demostrado que la presencia de las astillas aumenta el porcentaje de eliminación del fármaco de un 33% a un 95% con respecto a un suelo sin enmienda.

1. INTRODUCCIÓN, JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

1.1 INTRODUCCIÓN Y JUSTIFICACIÓN

Los Contaminantes de Preocupación Emergente (CPEs) son clases de compuestos (**Tabla 1**) potencialmente tóxicos, cuya persistencia y efectos en el medio ambiente se están todavía investigando (Rodríguez-Narvaez et al., 2017). Por lo tanto, estas sustancias no se incluyen en los sistemas de control de calidad de agua, y tampoco están recogidas en la legislación sobre el vertido de aguas residuales a cuerpos de agua (Bolong et al., 2009). Todo esto conlleva la ausencia de un objetivo de eliminación de CPEs en las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDARs) (Bolong et al., 2009). De hecho, las EDARs convencionales no poseen tecnologías de tratamiento para eliminar los CPEs de manera eficiente, ya que no han sido diseñadas con esta finalidad (Meffe et al., 2017). Consecuentemente, estos compuestos alcanzan los cuerpos de agua superficial y subterránea (Murray et al., 2010).

Tabla 1. Clasificación y ejemplos de CPEs (adaptado de Barceló, 2003)

Clasificación	Ejemplos
Fármacos	
Antibióticos	Trimetoprima, eritromicina, lincomicina, sulfadimidina
Analgésicos y antiinflamatorios	Codeína, ibuprofeno, ketoprofeno, acetaminofeno, ácido acetilsalicílico, diclofenaco, fenoprofeno
Psicotrópicos	Diazepam
Reguladores de lípidos	Bezafibrato, ácido clofíbrico, ácido fenofíbrico
β-Bloqueantes	Metoprolol, propanolol, timolol
Contrastes para Rayos X	Iopromida, iopamidol, diatrizoato
Esteroides y Hormonas	
Anticonceptivos	Estradiol, estrona, estriol, dietilestilbestrol
Productos de Cuidado Personal	
Fragancias	Nitropolicíclicos y Macrocíclicos
Agentes para la Protección solar	Benzofenona, Metil-Benzilideno
Repelentes de insectos	NN-dietil-toluamida
Agentes de Limpieza Superficial	
Surfactantes	Alquilfenoles, Carboxilatos Alquilfenoles
Retardantes de Llama	
Retardantes de llama	éteres de difenilo <i>polibromados</i> (PBDEs)
Agentes y Aditivos Industriales	
Agentes industriales y aditivos	Agentes quelantes (EDTA), sulfonatos aromáticos, bisfenol A
Aditivos para la Gasolina	
Aditivos para la Gasolina	Dialquil éteres, metil tert-butil éter (MTBE)
Subproductos de Desinfección	
Subproductos de desinfección	Bromoácidos, Bromo acetonitrilos, Bromatos

De los grupos de CPEs presentados en la **Tabla 1**, en los últimos años ha habido un creciente interés y concienciación sobre los fármacos (Moreno-Ortiz et al., 2013). Estos constituyen una variedad de compuestos químicos utilizados para el diagnóstico, cura, atenuación de síntomas, tratamiento o prevención de enfermedades tanto en humanos como en animales. Son sustancias biológicamente activas diseñadas para interactuar con organismos vivos (Cartagena, 2011).

El consumo de medicamentos en el mundo sigue una tendencia continua hacia el aumento (Gracia-Lor et al., 2012). En España, datos del Ministerio de Sanidad, Consumo y Bienestar Social muestran que, entre 2004 y 2018, las recetas médicas aumentaron un 30%, llegando a cerca de 924 millones en 2018 (<http://www.mscbs.gob.es>). Entre los grupos de compuestos farmacéuticos más consumidos de manera global están los antiinflamatorios no esteroideos (AINEs) (Moreno-Ortiz et al., 2013), medicamentos utilizados para el control del dolor, la inflamación y la fiebre, como el diclofenaco, ibuprofeno, naproxeno, el ketoprofeno (Pireto Setién, 2007). Asimismo, también es importante destacar que muchos de los AINEs se venden sin receta (Cleuvers, 2004), intensificando aún más las inmisiones de estos compuestos al medio ambiente.

Por lo tanto, debido al intenso consumo y descarga de estas sustancias, los AINEs atingen concentraciones detectables en el medio ambiente (Cleuvers, 2004) y de manera global (Stumpf et al., 1999). Heberer (2002) ha detectado en Alemania concentraciones de diclofenaco hasta $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ en aguas superficiales y $0,2 \mu\text{g L}^{-1}$ de ibuprofeno en aguas subterráneas. Stumpf et al. (1999) han identificado diclofenaco, ibuprofeno y otros AINEs en los efluentes tratados por EDARs convencionales en Brasil en concentraciones de aproximadamente $0,2 \mu\text{g L}^{-1}$ a $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$. Además, Chen et al. (2008) han encontrado ketoprofeno, ibuprofeno y diclofenaco en concentraciones traza en las aguas superficiales en Taiwán y, según Chen et al. (2011), el ibuprofeno ha aparecido en suelos en China en un rango de concentraciones de $1,51 \mu\text{g kg}^{-1}$ a $5,03 \mu\text{g kg}^{-1}$.

La presencia de los fármacos y en especial los AINEs, aunque sea a concentraciones en general consideradas bajas (ng L^{-1} o $\mu\text{g L}^{-1}$), puede conllevar efectos dañinos para la salud de los seres humanos y para el medio ambiente (Daughton y Ternes, 1999). Mezzelani et al. (2018) han detectado una acumulación significativa de diclofenaco e ibuprofeno en

mejillones *Mytilus galloprovincialis* expuestos a estos medicamentos. Los mismos autores han descrito como el diclofenaco, ibuprofeno y ketoprofeno han causado alteraciones de parámetros inmunológicos, efectos genotóxicos, modulación del metabolismo de los lípidos y cambios en el ciclo celular de los organismos investigados. Cleuvers (2004) ha concluido que la toxicidad de la mezcla de diclofenaco, ibuprofeno, naproxeno y ácido acetilsalicílico es considerable para el medio ambiente acuático, incluso a concentraciones en las que los compuestos individuales han demostrado poco o ningún efecto dañino. Asimismo, se ha descrito que especies de buitres han sido envenenados por el diclofenaco, probablemente por insuficiencia renal, registrándose un decremento importante del número de individuos en el subcontinente indio (Swan et al., 2006). Por lo anterior, se ha prohibido el uso, fabricación y venta de este medicamento en India, Pakistán y Nepal en 2006 (Cuthbert et al., 2011).

Con el objetivo de atenuar la presencia de AINEs en el medio ambiente y sus potenciales efectos dañinos y considerando que la eliminación de estos compuestos en las EDARs es incompleta (Capodaglio et al., 2018), se ha estudiado diferentes técnicas de depuración de aguas residuales para potencializar la eficiencia de eliminación de estas sustancias (Bagheri et al., 2017; Rodríguez-Narvaez et al., 2017; Capodaglio et al., 2018; Rosman et al., 2018). Se ha demostrado que los tratamientos avanzados de depuración, como el carbón activo, procesos de oxidación avanzada, osmosis inversa y otros, son muy efectivos en la eliminación de algunos AINEs, pudiendo llegar hasta valores de aproximadamente un 85% (Bagheri et al., 2017). Sin embargo, estos sistemas de mayor tecnificación no se encuentran habitualmente en las EDARs convencionales porque conllevan un alto gasto económico y requieren personal con formación adecuada para su operación, inabordable especialmente para pequeños municipios.

En este contexto, los sistemas de tratamiento no convencionales, como los Filtros Verdes (FVs), son considerados tecnologías más viables para pequeñas poblaciones o viviendas aisladas, ya que presentan coste más bajo de instalación, menor consumo energético y mantenimiento más sencillo, acordes con las necesidades de pequeños municipios (Martínez-Hernández et al., 2018).

Un FV consiste en una superficie de terreno cubierto de una plantación forestal a las que se aplica agua residual de núcleos urbanos, con el objetivo de conseguir su depuración mediante mecanismos de atenuación natural llevados a cabo por el conjunto suelo-plantas-

microorganismos. Los principales procesos que contribuyen a la atenuación de los contaminantes en los FVs son la sorción, biodegradación y la absorción por parte de las plantas (de Bustamante Gutiérrez et al., 2009; Martínez-Hernández et al., 2018). Si además del tratamiento el objetivo es recargar el acuífero, el FV recibe agua en exceso. Esto significa que la fracción del agua aplicada al suelo que no se consume por evapotranspiración se infiltra a través de la zona no saturada hasta llegar a las aguas subterráneas.

Los trabajos sobre la capacidad de los FVs de atenuar las concentraciones de los AINEs son escasos. Martínez-Hernández et al. (2018) describe como los porcentajes de eliminación llegan hasta un 90% en el caso del naproxeno, confirmando el gran potencial que los FVs poseen frente a la eliminación de estos tipos de sustancias. Sin embargo, cabe destacar el comportamiento del ketoprofeno, cuyo porcentaje de atenuación solamente alcanza un valor del 55% poniendo de manifiesto el carácter más recalcitrante de este compuesto. De esta manera, se ha concluido que este compuesto podría suponer un mayor riesgo a las aguas subterráneas.

Dicho lo anterior, es evidente la importancia de desarrollar el conocimiento sobre los mecanismos de transporte y transformación del ketoprofeno en medios porosos y sobre las maneras de aumentar el porcentaje de atenuación de este contaminante en los FVs.

En este contexto, ensayos en columna a escala de laboratorio son considerados una metodología adecuada y consistente para este tipo de investigación (Kiecak et al., 2020). El principio básico de un ensayo en columna es bombear agua con una composición química conocida a través de una columna llena de un substrato específico (ej. suelo de origen y características hidráulicas conocidas) (Banzhaf y Hebig, 2016). La concentración de compuestos de interés es analizada en el agua que sale de la columna para obtener su curva de paso (*breakthrough curve*) y, dependiendo de los objetivos del estudio, también a lo largo del perfil de la columna (*depth profile*).

En particular, Meffe et al. (2016) han realizado ensayos en columna y demostrado que la adición de enmiendas orgánicas (ej. virutas de madera) al suelo mejora el rendimiento de eliminación de este compuesto en los FVs, debido al aumento de la actividad de los microorganismos en presencia de una fuente más abundante de carbono, así como también al aumento de las posiciones de sorción (Meffe et al., 2016). Así, el riesgo de lixiviación de

este AINE en el subsuelo podría ser atenuado.

Los datos obtenidos mediante ensayos en columna pueden ser reproducidos a través de simulaciones numéricas para desarrollar modelos de flujo y transporte de AINEs como el ketoprofeno en medios porosos y no saturados (como es el caso de los FVs). A través de las modelizaciones se pueden cuantificar los parámetros hidráulicos y procesos a los cuales el contaminante objeto de estudio está sometido en la zona vadosa del suelo, siendo posible determinar en más detalle el destino y la ruta de esta sustancia. Por lo tanto, de manera general, los modelos son una herramienta de apoyo esencial para gestionar los recursos hídricos y establecer límites de emisión y normas de calidad ambiental.

1.2 OBJETIVOS

El objetivo general del presente proyecto consiste en describir el comportamiento del antiinflamatorio ketoprofeno durante su infiltración a través del suelo de un FV sin enmendar y del mismo suelo enmendado con virutas de madera. Para este fin, se han desarrollado dos modelos numéricos de transporte reactivo que analizan los resultados obtenidos mediante dos ensayos de infiltración (ensayos en columna).

Como objetivos específicos se plantean:

- Obtener los parámetros hidráulicos del suelo y del suelo enmendado en las columnas;
- Cuantificar los procesos reactivos a los que está sometido el ketoprofeno durante su infiltración;
- Comparar el transporte del ketoprofeno en un suelo natural y enmendado con virutas de madera;
- Evaluar el uso de virutas de madera para mejorar el tratamiento del ketoprofeno fomentando los procesos de sorción y/o biodegradación.

2. METODOLOGÍA

En esta sección se detalla la metodología empleada para el desarrollo del modelo numérico de transporte reactivo del ketoprofeno en un suelo natural (Columna S) y también en un suelo enmendado con virutas de madera (Columna VS). En ese sentido, se describe a continuación las fases de desarrollo del modelo (**Figura 1**).

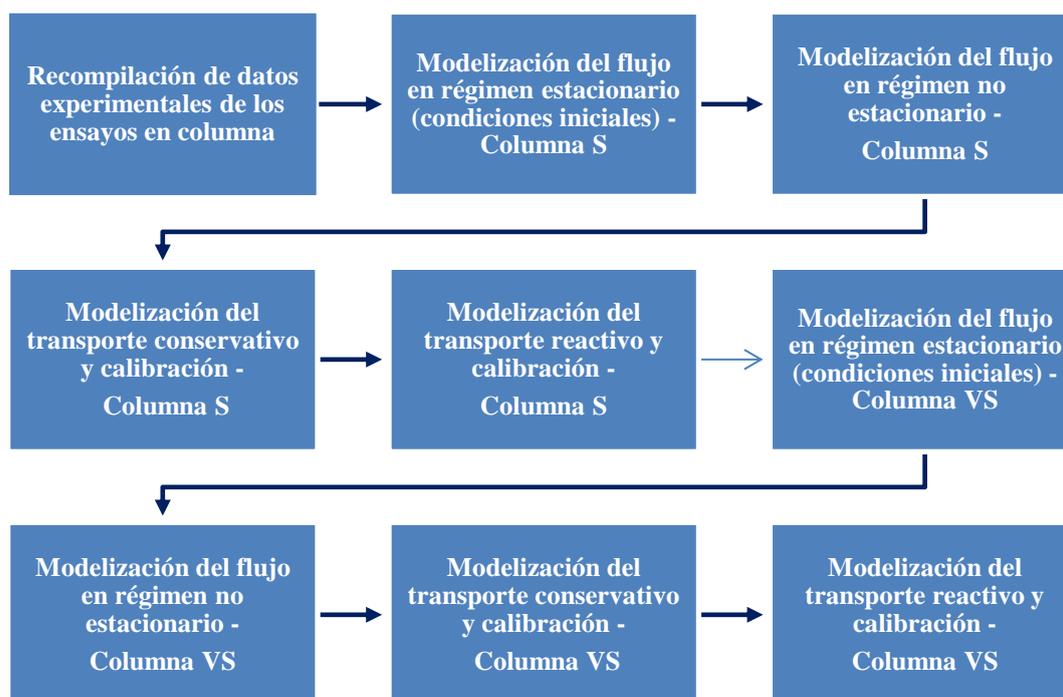


Figura 1. Diagrama de fases del desarrollo de los modelos.

2.1 ENSAYOS DE INFILTRACIÓN A ESCALA DE LABORATORIO

Con el objetivo de desarrollar el modelo numérico de transporte del ketoprofeno, se han recopilado los datos observados experimentalmente en ensayos de infiltración a escala de laboratorio publicados en Meffe et al. (2016, 2017).

Los experimentos consistieron en 2 ensayos en columna: uno con el suelo natural (columna S) muestreado de un FV instalado en Carrión de los Céspedes (Sevilla, España) y el otro con una capa de 10 cm de espesor de virutas de madera de chopo colocada por encima del mismo suelo (columna VS). Los ensayos duraron 137 días para la columna S y 143 días para la columna VS. Las columnas, de acero inoxidable, tenían un diámetro interno y longitud de 10 cm y 35 cm, respectivamente. En la parte superior e inferior de ambas estaban instalados tensiómetros para medir los potenciales de presión durante los experimentos (**Figura 2**).

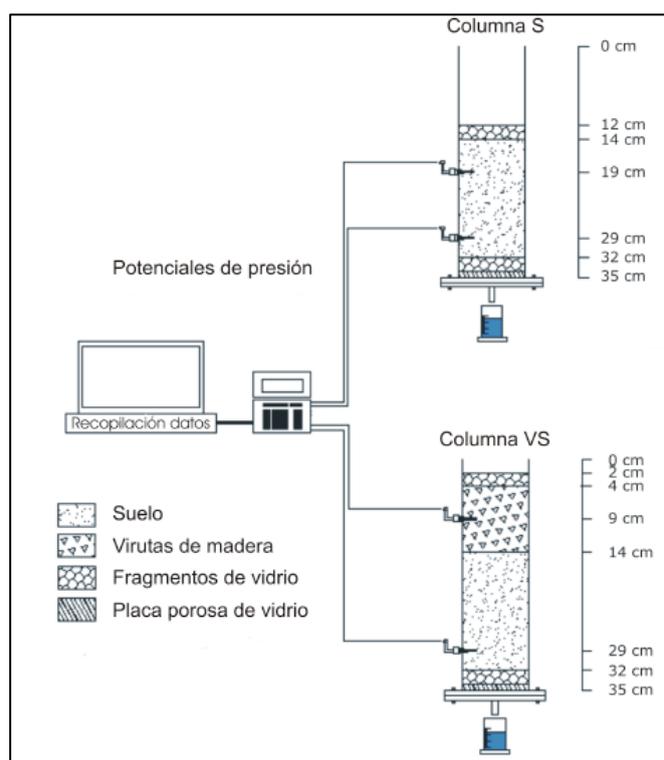


Figura 2. Esquema de los ensayos en columna, cuyos datos fueron utilizados para las simulaciones (tomado de Meffe et al., 2017)

Primeramente, las columnas se saturaron con agua residual sintética (ARS) cuya composición reproduce la composición del agua residual pretratada que se aplica al FV de Carrión de los Céspedes (los detalles de las características físico-químicas están disponibles en Meffe et al., 2016). Una vez saturadas, se procedió a medir su peso para determinar la porosidad total y, sucesivamente, se dejaron drenar por gravedad hasta conseguir en el efluente un flujo nulo. Con el fin de obtener los parámetros hidráulicos de las columnas y, así permitir la estimación de los tiempos de residencia del agua durante su paso a través del suelo y de las virutas + suelo, se realizó para cada columna un ensayo de trazador. El ensayo de trazador se llevó a cabo añadiendo 50 mL de una disolución de cloruro de sodio (NaCl) con 0,5 g o 10 g L⁻¹ de la sal mediante una única inyección manual, y midiendo la concentración de cloruro (Cl⁻) y la conductividad eléctrica en los efluentes durante un período de 46 días. Durante el ensayo de infiltración, las columnas se regaban diariamente y manualmente con 50 mL de la disolución de ARS con una concentración de 1 mg L⁻¹ de ketoprofeno. La variación de la concentración del ketoprofeno en el efluente (*breakthrough curve*) de ambas columnas ha sido medida a intervalos regulares durante los 60 días de ensayo.

2.2 MODELIZACIÓN NUMÉRICA

Los datos observados en los dos ensayos en columna detallados en la sección anterior han sido modelizados mediante el software **Hydrus-1D** versión 4.17 (Šimůnek et al., 2013; Rassam et al., 2018), un programa que simula la dinámica unidimensional del flujo de agua y transporte de calor y solutos en la zona vadosa (Rubio et al., 2005). Para el flujo de agua en medios saturados y no saturados, Hydrus-1D resuelve la ecuación de Richards a través de elementos finitos y para el transporte de calor y solutos, la ecuación de advección-dispersión basada en la ley de Fick (Veizaga et al., 2010).

El perfil del suelo puede ser discretizado en una o más capas. Existen diferentes modelos para describir las propiedades hidráulicas del suelo, entre ellos, se encuentran el modelo de Van Genuchten (1980), de Vogel y Cislérova (1988), de Brooks y Corey (1964), de Kosugi (1996) y Durner (1994). Ejemplos de pantallas del programa Hydrus-1D están presentados en el **Anexo 1**.

A continuación, se detallan las ecuaciones que gobiernan el flujo unidimensional del agua y del transporte de solutos a través de un medio poroso no saturado en régimen no estacionario.

2.2.1 Modelo de Flujo

La ecuación que describe el flujo unidimensional de agua en equilibrio a través de un medio poroso y no saturado es una la ecuación de Richards (**Ecuación 2.1**) (Šimůnek et al., 2013).

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[K \left(\frac{\partial h}{\partial z} + \cos \alpha_d \right) \right] - S \quad (2.1)$$

Donde:

- h = potencial de presión [L];
- θ = contenido volumétrico de agua [L^3L^{-3}];
- t = tiempo [T];
- z = coordenadas espaciales [L];
- S = término general de pérdida de agua [$L^3L^{-3}T^{-1}$];
- α_d = ángulo entre la dirección del flujo y el eje vertical ($\alpha_d = 0$ para flujos

verticales);

- K = función de la conductividad hidráulica no saturada (**Ecuación 2.2**):

$$K(h, x) = K_s(x)K_r(h, x) \quad (2.2)$$

Donde:

- K_s = conductividad hidráulica saturada [LT^{-1}];
- K_r = conductividad hidráulica relativa [-].

Como θ y K son funciones no lineales de h y la ecuación de Richards es una ecuación diferencial no lineal, se requiere una solución numérica como la que se implementa en los modelos incluidos en Hydrus-1D y que utilizan elementos finitos (*finite element numerical approach*) para el espacio y diferencia finita (*finite difference numerical approach*) para el tiempo.

2.2.2 Modelo de Transporte Conservativo (Trazador)

El movimiento de un soluto en el suelo es el resultado de tres fenómenos principales: advección, dispersión y difusión. Según lo expuesto anteriormente, Hydrus-1D resuelve la ecuación de advección-dispersión basada en la Ley de Fick para el transporte vertical y unidimensional de solutos en un medio poroso y no saturado (Šimůnek et al., 2013).

En el caso de un trazador conservativo y no reactivo (como el NaCl), las interacciones con el medio poroso son despreciables y la ecuación que gobierna el proceso de transporte conservativo puede ser escrita de la siguiente manera (**Ecuación 2.3**) (Rassam et al., 2018).

$$\frac{\partial \theta c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\theta D^w \frac{\partial c}{\partial z} \right) - \frac{\partial (J_w c)}{\partial z} \quad (2.3)$$

Donde:

- c = concentración del soluto en la fase acuosa [ML^{-3}];
- J_w = flujo del agua [LT^{-1}];
- D^w = coeficiente de dispersión hidrodinámico [L^2T^{-1}].

Asumiendo que la difusión molecular en las columnas es despreciable si comparada con la dispersión mecánica, D^w se describe en la **Ecuación 2.4** como (Martínez-Hernández et al., 2017):

$$D^w = \alpha_L v \quad (2.4)$$

Donde:

- α_L = dispersividad longitudinal [L];
- v = velocidad promedio del agua a través de los poros del suelo [LT^{-1}].

2.2.3 Modelo de Transporte Reactivo

La infiltración de contaminantes como el ketoprofeno en la zona vadosa puede estar afectada por la sorción y la biodegradación, procesos de atenuación naturales principales en este compartimento ambiental (Martínez-Hernández et al., 2017). Es decir, el soluto puede reaccionar con otras sustancias existentes en fase acuosa, ser degradado por los microorganismos o adherirse a las partículas sólidas (Wanderley, 2000).

El término anglosajón *sorption*, que en castellano traduciremos como sorción, engloba tanto la adsorción (proceso que se produce en superficie) como la absorción (fenómeno tridimensional). Las interacciones relacionadas con la sorción generan un efecto que se observa en la curva de paso (*breakthrough curve*) y que se denomina retardo. Es decir, el soluto se mueve más lentamente que el agua (Wanderley, 2000). El modelo de sorción en equilibrio lineal entre las fases sólida y acuosa ha sido utilizado en las modelizaciones realizadas en este proyecto, ya que se considera que la sorción es instantánea y la concentración de entrada de ketoprofeno es baja en ambas columnas (menor que 10^{-5} Molar) (Wanderley, 2000). La biodegradación ha sido simulada mediante una cinética de primer orden tal y como se ha descrito previamente en la literatura para la modelización del transporte de otros fármacos (Martínez-Hernández et al., 2017). Las ecuaciones que describen los dos procesos anteriormente mencionados se presentan a continuación (**Ecuaciones 2.5, 2.6 y 2.7**) (Šimůnek et al., 2013; Rassam et al., 2018).

$$\frac{\partial \theta c}{\partial t} + \frac{\partial \rho s}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\theta D^w \frac{\partial c}{\partial z} \right) - \frac{\partial J_w c}{\partial z} - \mu_w \frac{\partial \theta c}{\partial z} \quad (2.5)$$

$$s = K_d c \quad (2.6)$$

$$R = 1 + \frac{\rho K_d}{\theta} \quad (2.7)$$

Donde:

- ρ = densidad del suelo [ML^{-3}];
- s = concentración del soluto en la matriz sólida [MM^{-1}];
- μ_w = constante cinética de primer orden de degradación [T^{-1}];
- K_d = coeficiente de distribución (sorción) [L^3M^{-1}];
- R = factor de retardo [-].

2.2.4 Configuración de las Modelizaciones de las columnas S y VS

A continuación, se detalla la configuración de las modelizaciones de las columnas S y VS en Hydrus-1D, con respecto a la discretización de tiempo y espacio, criterios de iteración, condiciones iniciales, condiciones de borde, parámetros de entrada y parámetros a calibrar.

La recopilación de los datos de entrada a las modelizaciones de las columnas S y VS están presentados en las **Tabla 2** y **Tabla 3**.

Discretización del tiempo y criterios de iteración

Para la discretización del tiempo y para la selección de los criterios de iteración (ej. número máximo de iteraciones, parámetros de interpolación, entre otros), se han utilizado los valores que aparecen por defecto en Hydrus-1D (**Tabla 2**), en base a las recomendaciones de Rassam et al. (2018).

Discretización Espacial

Hydrus-1D genera una malla de elementos finitos de manera automática en los perfiles de

suelo definida por 101 nodos y 100 elementos. En este trabajo, se ha adoptado esta configuración para la discretización espacial de ambos modelos ya que la distancia entre nodo es suficientemente pequeña (0,2 cm para la columna S y 0,3 cm para la columna VS) (**Tabla 2**).

Sin embargo, Rassam et al. (2018) han concluido que algunas condiciones en los modelos requieren una discretización espacial más densa, ya que podrían conllevar oscilaciones numéricas y resultados no aceptables. Algunos ejemplos son gradientes hidráulicos elevados, cambios abruptos de potencial de presión y suelos de granulometría más gruesa (parámetros empíricos de ajuste de la curva característica del suelo α y n elevados).

Para comprobar la ausencia de instabilidades y oscilaciones numéricas y la adecuación de la discretización espacial utilizada en las modelizaciones, se ha procedido a refinar la malla comprobando que los resultados son independiente al número de nodos.

La geometría de los modelos se ha definido en base a la configuración de los ensayos en columnas realizados por Meffe et al. (2016) (**Figura 2**). Asimismo, se han definido 3 puntos de observación coincidentes con las alturas de instalación de los 2 tensiómetros, localizados en la parte superior y inferior de las columnas, y también con el efluente, o sea a la salida de las columnas (**Tabla 2**).

En el **Anexo 2** se presentan aspectos de la geometría adoptada en las modelizaciones de las Columnas S y VS.

Propiedades Hidráulicas del Suelo

El modelo seleccionado para describir las propiedades hidráulicas del suelo y de la capa de virutas de madera es el van Genuchten-Mualem sin histéresis (Van Genuchten, 1980).

A partir de análisis granulométricos del suelo del FV utilizado experimentalmente en los ensayos en columna (datos publicados en Meffe et al., 2016), se han estimado los parámetros hidráulicos del suelo mediante la utilización del software Rosetta incluido en Hydrus-1D. Los valores de entrada para estimar los parámetros hidráulicos quedan recogidos en la **Tabla 2**.

Con respecto a la capa de virutas de madera, inicialmente se ha asimilado a un suelo limoso para estimar los parámetros hidráulicos de dicha capa, ya que se ha observado en laboratorio que este tipo de suelo tiene algunas características similares a la capa de enmienda, tales como la retención de agua. Posteriormente, los parámetros hidráulicos fueron calibrados en la modelización de flujo.

Condiciones iniciales y de borde

Con el fin de obtener las condiciones iniciales en término de presión de las simulaciones en régimen no estacionario, se ha realizado una primera simulación en régimen estacionario. Para ello, se ha simulado el drenaje de las columnas partiendo de unas condiciones iniciales saturadas ($h=0$), hasta obtener un valor constante de los potenciales de presión. Los valores de potenciales de presión obtenidos al final de la simulación se han adoptado como condiciones iniciales de las modelizaciones en régimen no estacionario de las columnas S y VS (**Tabla 3**).

Con respecto a las condiciones de borde del modelo de flujo, en el límite superior se ha seleccionado la opción *Atmosferic BC with Surface Layer*, que permite simular el riego aplicado y la acumulación de agua en la superficie del suelo. En el ensayo experimental el aporte de ARS a la columna implicaba la creación de una lámina de agua que disminuía progresivamente por efecto de la infiltración y evaporación.

A partir del diámetro de las columnas (10 cm) y el volumen de agua inyectado diariamente (50 mL), se ha calculado que la altura máxima del agua que puede acumularse en la superficie del suelo es de aproximadamente 0,65 cm.

Las condiciones de borde del modelo de flujo en el límite inferior se simulan mediante la opción *Seepage Face* que es específica para los ensayos en columna.

En el modelo de transporte de ketoprofeno, las condiciones de borde adoptadas para ambas columnas son las que simulan un flujo de concentración (*Concentration Flux BC*) y un gradiente de concentración cero (*Zero Concentration Gradient*) para el límite superior e inferior, respectivamente.

Los riegos de agua son considerados en Hydrus-1D como “Precipitación”. De esta manera, en las modelizaciones relativas al transporte conservativo del trazador, se ha adoptado solo una inyección de 50 mL de la disolución de la sal en el primer día de simulación ($t=0$), y un riego diario de agua (concentración cero de NaCl) en el resto de la simulación (**Tabla 3**).

Por otro lado, en las simulaciones del al transporte reactivo de ketoprofeno, se ha considerado un riego diario de 50 mL de ARS con una concentración de 1 mg L^{-1} del contaminante (**Tabla 3**).

El valor de la evaporación se ha obtenido a partir de la diferencia entre el volumen de agua introducida diariamente en las columnas y el volumen recolectado al final de cada día durante los ensayos realizados por Meffe et al. (2016). En los días en los que no se han pesado las muestras durante los ensayos, se ha adoptado un valor medio de evaporación entre el día anterior y el siguiente.

En el **Anexo 3**, se presentan los datos de riego (precipitación), evaporación y concentración de ketoprofeno utilizados a lo largo del tiempo total de las simulaciones.

Tabla 2. Datos de entrada a los modelos no estacionarios en Hydrus-1D (dominio del modelo, parámetros de las capas de suelo y virutas de madera)

PARÁMETROS DE ENTRADA		VALOR ¹		UNIDAD		
		columna S	columna VS			
Dominio del modelo	Columnas	Espesor total	18,0	28,0	cm	
		Número de capas	1,0	2,0	-	
		Espesor de la capa de virutas de madera	0,0	10,0	cm	
		Espesor de la capa de suelo	18,0	18,0	cm	
	Discretización de la malla	Número de nodos	101,0	101,0	-	
		Distancia entre nodos	0,2	0,3	cm	
		Número de nodos de observación	3,0	3,0	-	
		Posición de los nodos de observación	29 / 86 / 101	19 / 91 / 101	-	
	Discretización de tiempo	Paso de tiempo	0,1	0,1	s	
		Paso de tiempo mínimo	8,6E-03	8,6E-03	s	
		Paso de tiempo máximo	4,32E+05	4,32E+05	s	
		Tiempo total de simulación	200,0	200,0	días	
	Parámetros del suelo y/o virutas de madera	Medidos	Densidad aparente	1,4	0,12	g cm ⁻³
			Arena	55,0	-	%
			Limo	26,7	-	%
			Arcilla	18,3	-	%
Estimados		Contenido residual de agua (Q _r)	5,8E-02	1,2E-02	-	
		Contenido de agua a saturación (Q _s)	4,1E-01	1,3E-01	-	
		Parámetro empírico de ajuste de la curva característica del suelo (α)	1,7E-02	5,0E-03	cm ⁻¹	
		Parámetro empírico de ajuste de la curva característica del suelo (n)	1,4E+00	1,0E+00	-	
		Factor de Tortuosidad (I) (Mualem, 1976)	5,0E-01	5,0E-01	-	

¹ Todos los parámetros con respecto a la capa del suelo (propiedades hidráulicas, parámetros de entrada y a calibrar) son los mismos para ambas columnas.

Tabla 3. Datos de entrada a los modelos no estacionarios en Hydrus-1D (condiciones iniciales y de borde, parámetros de entrada del flujo y transporte, y parámetros a calibrar)

PARÁMETROS DE ENTRADA			VALOR		UNIDAD
			columna S	columna VS	
Condiciones Iniciales	Flujo	Potencial de presión superior	-1,8E+01	-2,8E+01	cm H ₂ O
		Potencial de presión inferior	0,0E+00	0,0E+00	cm H ₂ O
Condiciones de borde	Flujo de agua	Altura máxima de la capa de agua en la superficie	0,65	0,65	cm
		Flujo de Solución de NaCl	6,4E-01	6,4E-01	cm s ⁻¹
		Flujo de ARS (ketoprofeno)	6,4E-01	6,4E-01	cm s ⁻¹
	Transporte de solutos	Concentración de entrada de NaCl	1,7E-01	1,7E-01	mmol cm ⁻³
Concentración de entrada diaria de ketoprofeno		3,9E-06	3,9E-06	mmol cm ⁻³	
Parámetros por calibrar	Transporte del trazador	Conductividad hidráulica saturada (K_s)	-	-	cm s ⁻¹
		Dispersividad longitudinal (α_L)	-	-	cm
	Transporte de ketoprofeno	Coefficiente de distribución (K_d)	-	-	cm ³ g ⁻¹
		Constante cinética de primer orden de degradación (μ_w)	-	-	s ⁻¹

Calibración y ajuste de las simulaciones a los datos experimentales

Los datos experimentales han sido simulados en ambas columnas mediante la calibración de los siguientes parámetros de transporte (**Tabla 3**):

- Conductividad hidráulica saturada (K_s) y dispersividad longitudinal (α_L) en el transporte conservativo;
- Coeficiente de distribución (K_d) y constante cinética de primer orden de degradación (μ_w) en el transporte reactivo del ketoprofeno.

En primer lugar, dichos parámetros de transporte conservativo y reactivo han sido calibrados en la simulación de la columna S. Posteriormente, se han adoptado estos valores calibrados para la capa de suelo en la modelización de la columna VS y se ha procedido con la calibración y ajuste del K_d y μ_w en la capa de virutas de madera.

La calibración se ha hecho de dos maneras: manualmente (*Direct Model*) y automática mediante simulación inversa (*Inverse Model*) de Hydrus-1D.

En el caso de la calibración manual, los parámetros se han modificado manualmente (*trial and error approach*) analizando la respuesta del modelo con respecto a los datos medidos experimentalmente. Estos datos son la concentración de Cl⁻ (trazador) y la concentración de ketoprofeno medidos en el efluente de los ensayos en columna (*breakthrough curve*). Después de la calibración manual inicial, se ha utilizado la solución inversa de Hydrus-1D que minimiza la diferencia entre los datos simulados y experimentales para mejorar el ajuste del modelo.

El grado de ajuste del modelo a los datos experimentales se calcula mediante las siguientes ecuaciones:

- Coeficiente de determinación (R^2) (**Ecuación 2.8**);
- Raíz cuadrada del error cuadrático medio (RMSE) (**Ecuación 2.9**).

$$R^2 = \frac{[\sum \hat{y}_i y_i - \sum \hat{y}_i \sum y_i]^2}{[\sum \hat{y}_i^2 - (\sum \hat{y}_i)^2][\sum y_i^2 - (\sum y_i)^2]} \quad (2.8)$$

$$RMSE = \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{(\hat{y}_i - y_i)^2}{n}} \quad (2.9)$$

Donde:

- y_i = datos simulados;
- \hat{y}_i = datos experimentales (observados);
- n = número de datos.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 MODELO DE FLUJO Y TRANSPORTE CONSERVATIVO

3.1.1 Columna S

El modelo de flujo se ha calibrado utilizando los volúmenes de agua recolectados diariamente a la salida de la columna. En la **Tabla 4** se realiza una comparación entre los volúmenes medidos y los flujos correspondientes con los volúmenes y flujos simulados durante 4 días. Los días seleccionados son los mismos descritos en Meffe et al. (2016). Los datos simulados indican que existe un buen ajuste del modelo hidráulico, llegando a porcentajes de error entre 0,37% y 4,18% entre los datos experimentales y simulados (**Tabla 4**).

Tabla 4. Comparación entre los volúmenes de agua y flujos en el efluente de la columna S medidos cada día (Meffe et al., 2016) y volúmenes de agua y flujos simulados

TIEMPO (d)	DATOS EXPERIMENTALES		MODELIZACIÓN		% ERROR
	mL	cm d ⁻¹	mL	cm d ⁻¹	
1	38,37	0,49	40,04	0,51	4,18%
2	41,47	0,53	39,95	0,51	3,81%
3	39,65	0,50	39,94	0,51	0,72%
4	38,89	0,50	39,03	0,50	0,37%
TOTAL	158,38	2,02	158,96	2,02	0,37%

A partir del modelo de transporte conservativo, se han calibrado los valores de K_s y α_L utilizando los datos de Cl^- medidos durante el ensayo de trazador (**Tabla 5**). Según la clasificación del Departamento de Agricultura de los Estados Unidos (<https://www.nrcs.usda.gov>), el suelo que se utilizó como referencia en la columna S es un franco arenoso. En este sentido, la K_s calibrada de $8,04E-06$ cm s⁻¹ está dentro del rango encontrado para este tipo de suelo (Fetter, 2001). Con respecto a la α_L , $0,93E-01$ cm es un valor comúnmente obtenido en ensayos de infiltración a escala de laboratorio, según lo descrito en la literatura (Bromly et al., 2007; Vanderborght y Vereecken, 2007).

Tabla 5. Valores calibrados de conductividad hidráulica saturada (K_s) y dispersividad longitudinal (α_L) de la columna S.

	PARÁMETRO CALIBRADO	VALOR	UNIDAD
Transporte del trazador	Conductividad hidráulica saturada (K_s)	8,04E-06	cm s ⁻¹
	Dispersividad longitudinal (α_L)	0,93E-01	cm

En la **Figura 3** se presenta la curva de paso (*breakthrough curve*) del trazador (Cl^-) obtenida a través del modelo de transporte conservativo de la columna S y los datos experimentales. Se observa un excelente ajuste del modelo a los datos observados (R^2 de 0,998 y RMSE de 3,233E-04). La simetría de la curva de paso del Cl^- indica la ausencia de zonas de agua estancada en la columna S y la presencia de un flujo uniforme en su interior. También es posible notar que hay una pequeña caída en la concentración del trazador entre el décimo y el décimo segundo día de la modelización que coincide con una falta de riego durante el experimento de Meffe et al. (2016).

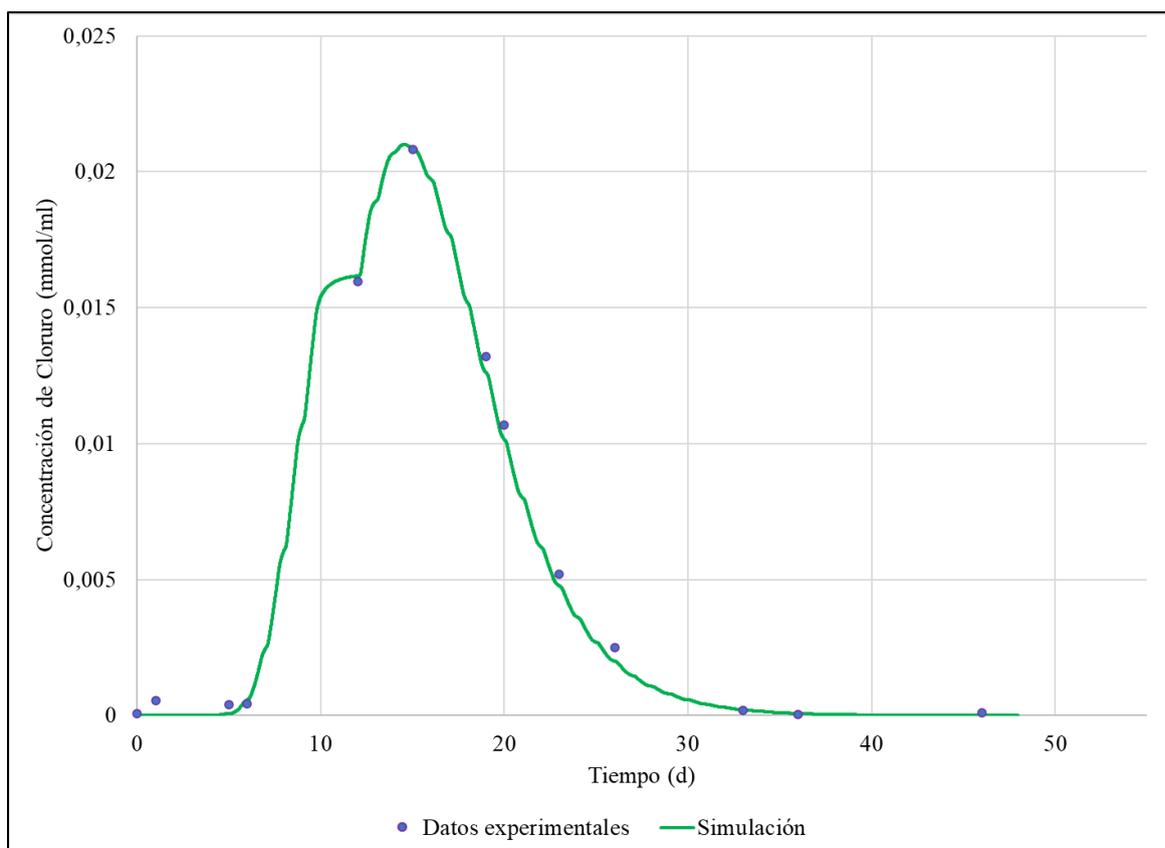


Figura 3. Curva de paso (*breakthrough curve*) del trazador (Cl^-) obtenida a través del modelo de transporte conservativo de la columna S en comparación con los datos experimentales ($R^2 = 0,998$ y RMSE = 3,233E-04)

A partir de la máxima concentración del trazador en la curva de paso, se puede estimar el tiempo de residencia en la columna S (Meffe et al., 2017). Como se puede ver en la **Figura 3**, el tiempo medio de residencia para el caso de la columna S es de aproximadamente 14,6 días.

A lo largo de los 46 días del experimento del trazador (Meffe et al., 2016), se ha recolectado un volumen total de 1.842,33 mL de efluente de la columna S. Con relación a la simulación, se ha obtenido un volumen total de agua a la salida de dicha columna a través del modelo de transporte reactivo de 1.826,84 mL. Por lo tanto, se ha llegado a un porcentaje de error de 0,85% entre los datos experimentales y simulados a lo largo de toda la modelización.

3.1.2 Columna VS

De forma similar a la simulación desarrollada para la columna S, el modelo de flujo ha sido calibrado inicialmente con los volúmenes diarios registrados a la salida de la columna VS por Meffe et al. (2016). Al comparar los datos experimentales y de la simulación durante 4 días seleccionados por Meffe et al. (2016), también se nota un buen ajuste del modelo hidráulico con un porcentaje de error entre 3,27% y 10,57%, y medio de 1,64% (**Tabla 6**).

El porcentaje de error ligeramente mayor en la columna VS con respecto a la columna S (**Tabla 4 y Tabla 6**) puede estar relacionado con las características de los poros de las virutas de madera y el modelo de porosidad simple utilizado de van Genuchten-Mualem (Van Genuchten, 1980) en Hydrus-1D para describir las propiedades hidráulicas de esta capa. Según Subroy et al. (2014), se obtiene mejores resultados de modelización de flujo y transporte a través de astillas de madera utilizando modelos que incorporan un sistema dual de poros (modelos de doble porosidad o permeabilidad - *dual-porosity* y *dual-permeability*) con flujo uniforme como el de Durner (1994), o también con flujo no uniforme, como lo desarrollado por Gerke y van Genuchten (1993), debido a la naturaleza compleja de los poros de este material. Por lo tanto, es posible que la utilización de otros tipos de modelo existentes en Hydrus-1D resultara en porcentaje de errores más bajos.

Tabla 6. Comparación entre los volúmenes de agua y flujos en el efluente de la columna VS medidos cada día (Meffe et al., 2016) y los volúmenes de agua y flujos simulados

TIEMPO (d)	DATOS EXPERIMENTALES		MODELIZACIÓN		% ERROR
	mL	cm d ⁻¹	mL	cm d ⁻¹	
1	35,65	0,45	38,49	0,49	7,38%
2	39,76	0,51	37,41	0,48	6,29%
3	35,79	0,46	37,00	0,47	3,27%
4	43,82	0,56	39,63	0,50	10,57%
TOTAL	155,02	1,97	152,52	1,94	1,64%

En la **Tabla 7** se muestran los valores de K_s y α_L calibrados para la capa de virutas de madera en el modelo de transporte conservativo.

Tabla 7. Valores calibrados de conductividad hidráulica saturada (K_s) y dispersividad longitudinal (α_L) de la capa de virutas de madera en la columna VS.

	PARÁMETRO CALIBRADO	VALOR	UNIDAD
Transporte del trazador	Conductividad hidráulica saturada (K_s)	2,10E-02	cm s ⁻¹
	Dispersividad longitudinal (α_L)	8,19E+01	cm

En la literatura hay algunas publicaciones en cuanto a evaluación y mediciones de las propiedades hidráulicas de virutas y astillas de madera (Van Driel et al., 2006; Chun et al., 2009, 2010; Subroy et al., 2014). Subroy et al. (2014) han estimado la capacidad de retención de agua y la K_s de capas de astillas de madera mediante modelizaciones a través de Hydrus-1D, obteniendo valores entre 1,53E-02 cm s⁻¹ y 2,22E-02 cm s⁻¹, independientemente de la granulometría del material. Van Driel et al. (2006) han estimado que la K_s en un biorreactor biológico formado por astillas de madera variaba entre 5,5E-02 cm s⁻¹ y 1,8E-01 cm s⁻¹. Por lo tanto, el valor de K_s de 2,10E-02 cm s⁻¹ (**Tabla 7**) calibrado en este estudio para la capa de virutas de madera de la columna VS se encuentra dentro del rango de valores descritos en la literatura.

Con respecto a la α_L , es importante subrayar que este parámetro depende de las características del material poroso (por ejemplo la granulometría), así como también de la escala del sistema (laboratorio o campo) (Lynn et al., 2016). En concreto, el aumento de la dispersividad al aumentar la escala del experimento queda demostrado en la literatura (Vanderborgh y Vereecken, 2007). En el caso de las astillas de madera, Lynn et al. (2016)

han encontrado valores de α_L un orden de magnitud mayor con respecto a los medidos en otros materiales porosos naturales como por ejemplo las arenas. Los valores de α_L más elevados obtenidos por Lynn et al. (2016) variaban entre 6,9 cm y 25,5 cm. Asimismo, valores de α_L desde 9,06 cm hasta 81,8 cm han sido descritos por Chun et al. (2009), que han evaluado este parámetro en biorreactores con virutas de madera.

Dicho lo anterior, aunque la α_L obtenida de 81,88 cm (**Tabla 7**) esté dentro del rango de lo reportado por Chun et al. (2009), conviene subrayar que las diferentes escalas de los experimentos existentes en la literatura consultada influyen en los resultados obtenidos sobre este parámetro lo cual dificulta la comparación entre los valores.

La curva de paso (*breakthrough curve*) de Cl^- de la columna VS y los datos experimentales se presentan en la **Figura 4**. Se observa un buen ajuste del modelo con los datos observados (R^2 de 0,977 y RMSE de 9,272E-04). Similarmente a lo observado en la columna S, la curva de paso del Cl^- en el caso de la columna VS no sugiere la presencia de zonas de agua estancada e indica que el flujo es uniforme incluso cuando está presente la capa de virutas de madera.

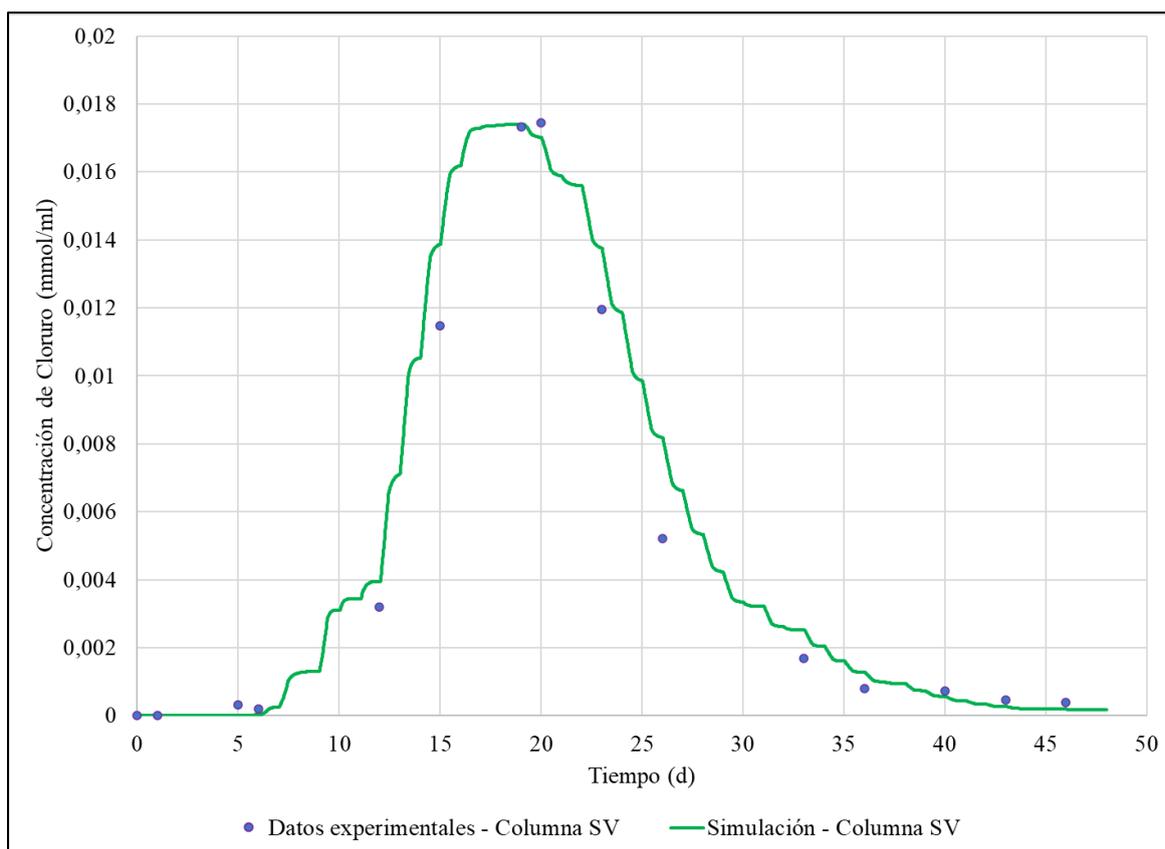


Figura 4. Curva de paso (*breakthrough curve*) del trazador (Cl^-) obtenida a través del modelo de transporte conservativo de la columna VS en comparación con los datos experimentales ($R^2 = 0,977$ y $\text{RMSE} = 9,272\text{E}-04$)

En el caso de la columna VS, el tiempo medio de residencia del trazador es de cerca de 19,1 días, frente a los 20 días obtenidos durante el experimento. Por lo tanto, se nota que, a pesar del buen ajuste de la modelización con los datos observados, la simulación ha resultado en un tiempo de llegada del Cl^- ligeramente más rápido con respecto a los datos observados.

En cuanto al porcentaje de error medio entre los datos experimentales y simulados a lo largo de toda la modelización (46 días), considerando que el volumen total de ARS recolectado de la columna es de 1.845,29 mL, frente a los 1.964,28 mL de agua total a la salida de la columna VS simulados, se llega a 6,06%.

3.2 MODELO DE TRANSPORTE REACTIVO

3.2.1 Columna S

En la **Tabla 8** se presentan los parámetros relativos a los fenómenos de sorción (K_d) y degradación (μ_w) calibrados para el suelo de la columna S.

Tabla 8. Valores calibrados de coeficiente de distribución (K_d) y constante cinética de primer orden de degradación (μ_w) de la capa de suelos en la columna S

	PARÁMETRO CALIBRADO	VALOR	UNIDAD
Transporte de ketoprofeno	Coeficiente de distribución (K_d)	7,13E-01	$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$
	Constante cinética de primer orden de degradación (μ_w)	5,32E-02	d^{-1}

En la **Figura 5** se presenta la curva de paso (*breakthrough curve*) del ketoprofeno obtenida a través del modelo de transporte reactivo de la columna S en comparación con los datos experimentales. También se observa un excelente ajuste del modelo con los datos observados (R^2 de 0,986 y RMSE de 5,831E-08).

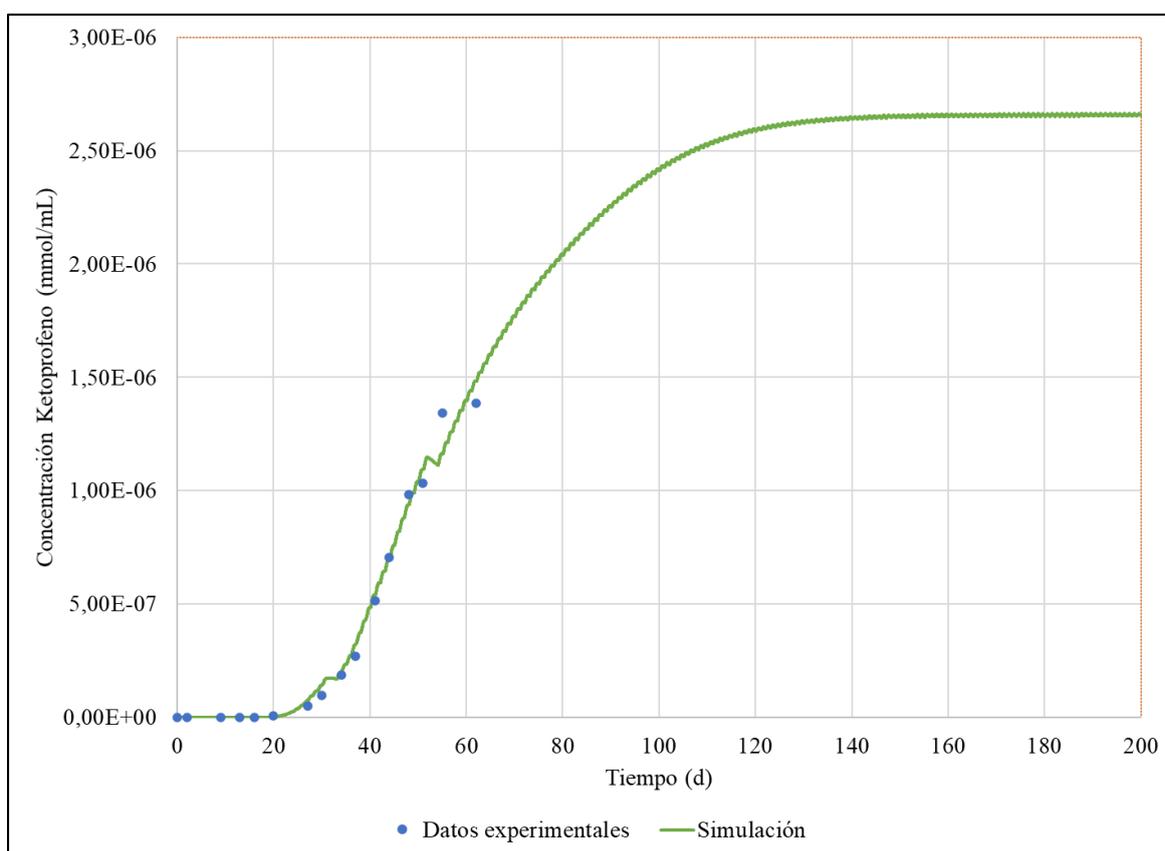


Figura 5. Curva de paso (*breakthrough curve*) del ketoprofeno obtenida a través del modelo de transporte reactivo de la columna S en comparación con los datos experimentales ($R^2 = 0,986$ y $\text{RMSE} = 5,831\text{E}-08$)

Como se ve en la **Figura 5**, según los datos observados (Meffe et al., 2016, 2017), el fármaco empieza a detectarse en la salida de la columna S transcurridos cerca de 20 días de su primera

inyección y atinge una concentración de $1,39\text{E-}06 \text{ mmol mL}^{-1}$ ($3,52\text{E-}01 \text{ mg L}^{-1}$) a los cerca de 60 días, cuando el ensayo tuvo que interrumpirse. A su vez, la modelización ha demostrado que, debido a procesos de sorción y degradación existentes en el suelo, la curva atinge condiciones estacionarias en cuanto a la concentración del ketoprofeno en el efluente a partir de aproximadamente 137 días de simulación alcanzando la concentración de salida máxima de $2,65\text{E-}06 \text{ mmol mL}^{-1}$ ($6,73\text{E-}01 \text{ mg L}^{-1}$).

Acerca de los modelos de transporte reactivo utilizados en la simulación, se observa que tanto el modelo de sorción en equilibrio lineal entre las fases sólida y acuosa como la cinética de degradación de primer orden describen de manera adecuada el transporte del ketoprofeno en la capa de suelo de la columna S, obteniendo un excelente ajuste entre los datos experimentales y simulados ($R^2 = 0,986$).

En la literatura, los estudios consultados con respecto a la sorción y degradación del ketoprofeno en distintos medios ambientales describen que el grado de atenuación de este fármaco por efecto de los procesos de sorción y biodegradación en sedimentos o suelos es débil o limitado (Xu et al., 2009; Breuer, 2016; Styszko, 2016; Kiecak et al., 2020).

En este sentido, el valor de K_d y μ_w calibrados para la columna S de $0,71 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (0 L kg^{-1}) y $5,32\text{E-}02 \text{ d}^{-1}$ (**Tabla 8**), respectivamente corroboran los resultados de dichas publicaciones, puesto que ambos son valores bajos en comparación con los observados para otros fármacos. Concretamente, Styszko (2016) ha descrito valores medios de K_d en sedimentos para carbamazepina, triclosán y diclofenaco de $2,9\text{-}5,5 \text{ L kg}^{-1}$, $202,8\text{-}1.144,0 \text{ L kg}^{-1}$ y $4,8\text{-}5,5 \text{ L kg}^{-1}$, respectivamente.

Además, Kiecak et al. (2020) han obtenido un μ_w medio de $1,73 \text{ d}^{-1}$ para el diclofenaco en sedimentos franco arenosos, y en un rango de $0,145 \text{ d}^{-1}$ a $3,915 \text{ d}^{-1}$ para otros fármacos objeto de estudio (antipirina, atenolol, carbamazepina y sulfametoxazol). Todos ellos tienen una tasa de degradación de 1 a 2 órdenes de magnitud superiores a lo obtenido para el ketoprofeno en el presente trabajo.

Comparando los parámetros de transporte calibrados en este proyecto con otros estudios de infiltración en suelos, se nota que la K_d obtenida está dentro del rango que lo reportado en la literatura. En concreto, según Xu et al. (2009), la K_d del ketoprofeno en suelos franco

arenosos estarían dentro del rango de, respectivamente, 0,77-1,78 L kg⁻¹.

A su vez, es posible observar que la μ_w es aproximadamente un orden de magnitud más baja que lo observado en la bibliografía. El mismo autor (Xu et al., 2009) ha reportado un valor medio de μ_w de 0,1512 d⁻¹ para el mismo tipo de suelo.

Ya se sabe que la variación de las tasas de degradación de ketoprofeno en diferentes tipos de suelos está condicionada no sólo a un balance entre los procesos de sorción y degradación (química y/o biológica) sino también a la cantidad de materia orgánica existente en el medio (Xu et al., 2009). Por lo tanto, es posible que las diferencias de degradación encontradas sean debido a la cantidad distinta de materia orgánica existente en los suelos utilizados en los experimentos.

3.2.2 Columna VS

En la **Tabla 9** se presentan los parámetros calibrados con respecto a los fenómenos de sorción (K_d) y degradación (μ_w) para la capa de virutas de madera de la columna VS. Los valores de K_d y μ_w calibrados en el modelo anterior se han dejado fijos para la capa de suelo correspondiente.

Tabla 9. Valores calibrados de coeficiente de distribución (K_d) y constante cinética de primer orden de degradación (μ_w) de la capa de virutas de madera en la columna VS.

PARÁMETRO CALIBRADO		VALOR	UNIDAD
Transporte de ketoprofeno	Coefficiente de distribución (K_d)	9,238E+01	cm ³ g ⁻¹
	Constante cinética de primer orden de degradación (μ_w)	4,30E+00	d ⁻¹

En la **Figura 6** se presenta la curva de paso (*breakthrough curve*) del ketoprofeno obtenida a través del modelo de transporte reactivo de la columna VS en comparación con los datos experimentales. Como confirman los valores de R^2 de 0,994 y del RMSE de 1,606E-09, los resultados muestran un excelente ajuste del modelo con los datos observados.

A partir de la **Figura 6** se nota que la curva de paso de la columna VS tiene forma similar a la columna S, tanto en términos de la simulación como de datos observados. Es decir, los datos observados demuestran que el compuesto empieza a detectarse a la salida de la

columna VS después de aproximadamente 27 días del inicio del riego, y llega a un valor de concentración de $6,75\text{E-}08 \text{ mmol mL}^{-1}$ ($1,71\text{E-}02 \text{ mg L}^{-1}$) a los 60 días, momento en el que se paró el experimento.

En cuanto a la modelización, es posible observar que la curva atinge condiciones estacionarias en términos de concentración del ketoprofeno en el efluente a partir de aproximadamente 180 días alcanzando un valor máximo de $1,83\text{E-}07 \text{ mmol mL}^{-1}$ ($4,57\text{E-}02 \text{ mg L}^{-1}$), completando la curva de paso iniciada por el ensayo de Meffe et al. (2017).

Teniendo en cuenta el excelente ajuste entre los datos experimentales y el modelo de transporte reactivo de la columna VS ($R^2 = 0,994$), es posible notar que la sorción en equilibrio lineal y la degradación de primer orden también describen bien el transporte del ketoprofeno en la capa de virutas de madera.

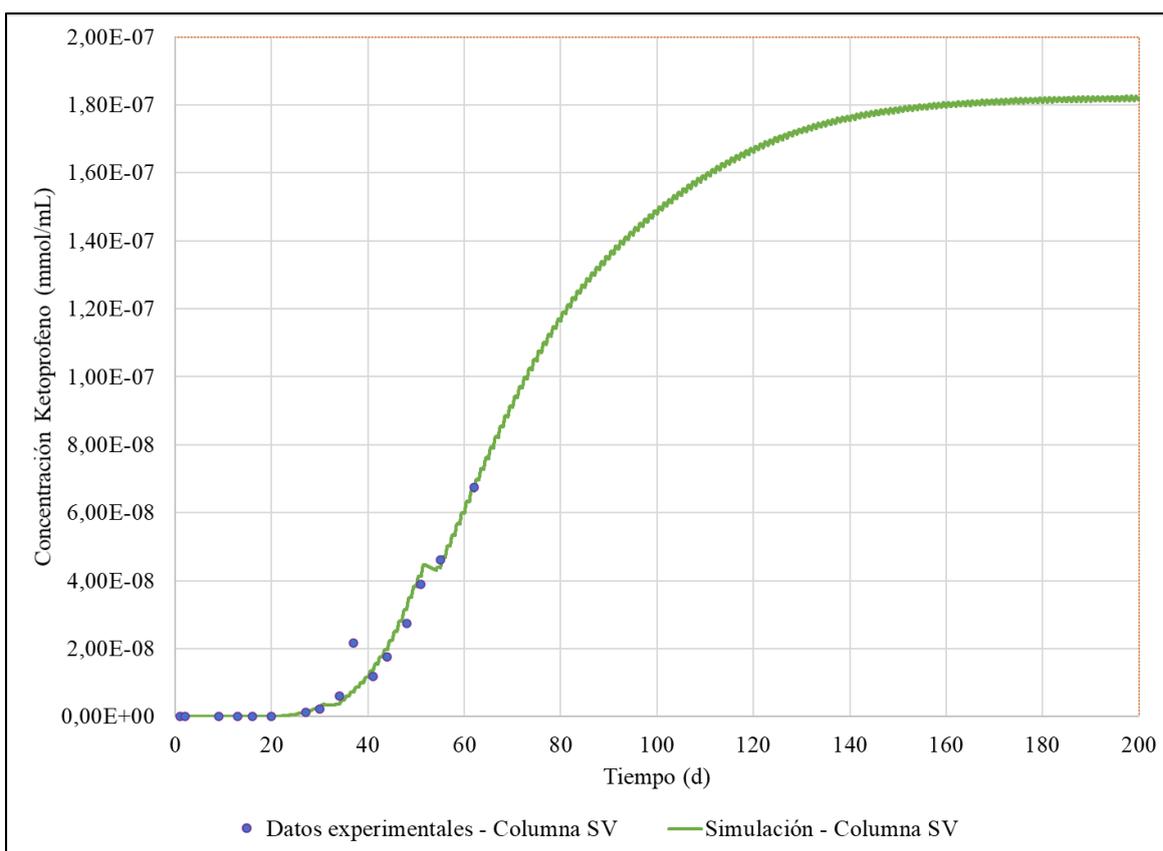


Figura 6. Curva de paso (*breakthrough curve*) del ketoprofeno obtenida a través del modelo de transporte reactivo de la columna VS en comparación con los datos experimentales ($R^2 = 0,994$ y $RMSE = 1,606\text{E-}09$)

3.3 COMPARACIÓN ENTRE LAS COLUMNAS

A continuación, se comparan y discuten los resultados de las dos columnas en cuanto a los siguientes aspectos:

- Efecto de la enmienda en la dinámica hidráulica de la columna;
- Efecto de la utilización de enmienda en el tratamiento del ketoprofeno en el suelo.

Con respecto a la hidráulica de las dos columnas, se nota un aumento en el tiempo de residencia cuando se añade al sistema una capa de 10 cm de astillas de madera (14,6 días en la columna S, frente a los 19,1 días en la columna VS). De hecho, ese aumento está relacionado con el aumento del contenido de agua en la columna enmendada (Meffe et al., 2016, 2017). Es decir, debido a la mayor retención de agua por parte de las virutas de madera, la columna VS presenta mayor contenido de agua y, por consiguiente, el tiempo de llegada del trazador resulta mayor (Meffe et al., 2017).

Sobre el tratamiento del ketoprofeno con virutas de madera, no se ha encontrado ningún estudio específico, pero ya se ha demostrado en la literatura el potencial de eliminación de otros fármacos a través de la utilización de este material. Ilhan et al. (2012) han analizado la sorción de los antibióticos enrofloxacina, monesina A y sulfametazina a través de filtros llenos con virutas de madera (biorreactores). Los autores han obtenido valores de K_d de los fármacos objeto de estudio en un rango de $35 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ a $372 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, y han concluido que la K_d de monesina A y sulfametazina obtenida es más elevada que los valores observados en el suelo objeto de estudio. Esta mayor incidencia del proceso de sorción se puede atribuir a la mayor cantidad de materia orgánica aportada con las astillas. Según los resultados descritos por Ilhan et al. (2012), se consigue un porcentaje eliminación entre 65% y 90% por efecto de la sorción de los fármacos investigados.

De manera análoga, Tseng et al. (2020) han estudiado la atenuación de siete fármacos en aguas pluviales urbanas a través de columnas con astillas de madera y han concluido que las tasas de eliminación dependen fuertemente del contaminante. En este sentido, el acetaminofén (paracetamol) presenta un porcentaje de eliminación mayor al 80% como consecuencia de los procesos de sorción y biodegradación. Por otro lado, la atenuación del ibuprofeno es muy limitada (inferior al 15%), probablemente debido a repulsiones electrostáticas entre el compuesto aniónico y las virutas de madera, que también se encuentran cargadas negativamente. Los fármacos estudiados por Tseng et al. (2020)

(carbamazepina y sulfatiazol) presentan eliminaciones desde el 30% hasta el 60% por efecto prevalentemente de la sorción.

En este contexto, se observa que en el presente estudio se ha obtenido un K_d y μ_w para la capa de virutas de madera cerca de 2 órdenes de magnitud mayor que los mismos parámetros para la capa de suelos (**Tabla 8 y Tabla 9**), confirmando cuanto descrito por Ilhan et al. (2012) y Tseng et al. (2020) que indican como la presencia de las astillas incrementan los procesos de sorción y biodegradación.

Esta atenuación queda demostrada en la **Figura 7**, en la que se representan las curvas de paso (*breakthrough curves*) del ketoprofeno de ambas columnas S y VS obtenidas mediante la utilización de los modelos de transporte reactivos de Hydrus-1D.

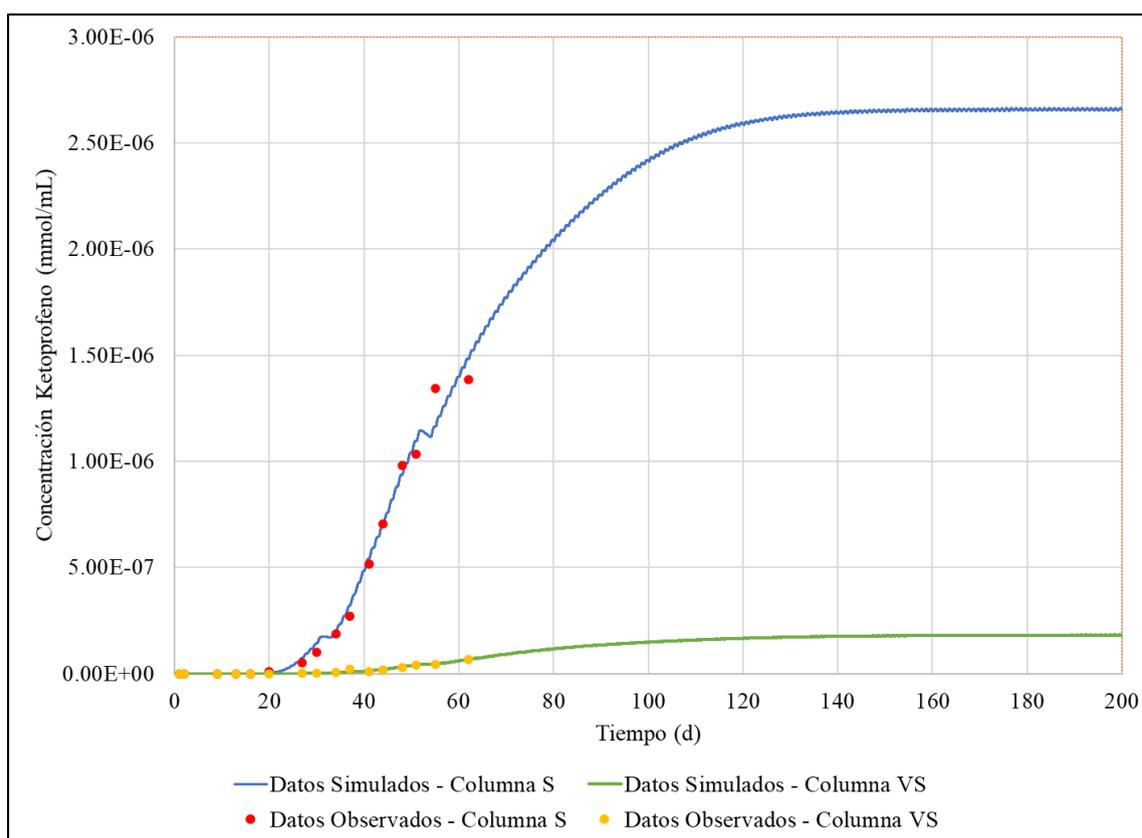


Figura 7. Curvas de paso (*breakthrough curves*) del ketoprofeno obtenidas a través del modelo matemático de transporte reactivo de las columnas S y VS en comparación con los datos observados

Considerando las máximas concentraciones de salida del ketoprofeno de las columnas S y VS de, respectivamente, $2,65E-06 \text{ mmol mL}^{-1}$ y $1,83E-07 \text{ mmol mL}^{-1}$, el porcentaje de

eliminación del fármaco en cada sistema se sitúa en 33% y 95%, respectivamente. Por lo tanto, la fuerte atenuación del compuesto evidenciado por el alto porcentaje de eliminación corrobora la eficacia de la utilización de la enmienda en el tratamiento del ketoprofeno en el suelo.

Como las curvas de llegada de Meffe et al. (2017) no estaban completas, los autores han planteado diferentes escenarios posibles, pero sin poder concluir si la máxima concentración del ketoprofeno detectada en los ensayos indicaba el inicio de las condiciones estacionarias o si las curvas todavía estaban en su comienzo. Por lo tanto, con la simulación de las columnas S y VS ha sido posible completar la curva de paso del ketoprofeno y aclarar las incertidumbres planteadas por Meffe et al. (2017).

En este contexto, es importante resaltar que Meffe et al. (2017) habían observado esta mayor atenuación del ketoprofeno en presencia de las virutas de madera sin poder cuantificar la importancia de cada proceso en la eliminación del fármaco. Aunque la K_d obtenida para la capa de virutas de madera de la columna VS en el presente estudio indique la sorción más intensa del ketoprofeno, no se esperaría que su eliminación fuese relacionada fundamentalmente con este proceso debido a la naturaleza aniónica del fármaco, tal y como indica Tseng et al. (2020) en el caso del ibuprofeno. Es decir, el ketoprofeno es un compuesto que, en condiciones de pH neutro, se encuentra disociado bajo una forma aniónica ($pK_a=4,84$) en la fase acuosa, presentando una carga predominantemente negativa. Por lo tanto, considerando que las virutas de madera también están cargadas negativamente, se espera que haya repulsión electrostática entre el sorbente y el sorbato (Meffe et al., 2017).

Los resultados del presente estudio comprueban la eficacia de la utilización de un FV con enmienda de virutas de madera para el tratamiento del ketoprofeno. Sin embargo, visto que la sorción del ketoprofeno en las virutas de madera todavía es un fenómeno desconocido, y con el objetivo de confirmar el valor elevado de K_d obtenido, se recomienda como un futuro trabajo analizar en más detalle este proceso mediante la aplicación de ensayos de tipo *batch* que describan las isotermas de sorción.

4. CONCLUSIONES

Mediante la utilización del software Hydrus-1D, se ha desarrollado un modelo de flujo y de transporte reactivo del ketoprofeno en un suelo natural y en uno enmendado con virutas de madera, basándose en los datos observados en dos experimentos en columna recogidos en Meffe et al. (2016, 2017).

Los resultados de la modelización de flujo de la columna S han demostrado que el modelo de van Genuchten-Mualem utilizado para determinar los parámetros de las funciones hidráulicas de la capa de suelo muestreado del FV y resolver la ecuación de Richards es adecuado. En el caso de la capa de virutas de madera, los resultados del modelo hidráulico han indicado un porcentaje de error medio ligeramente mayor entre los datos simulados y observados en la columna VS, pudiendo estar relacionado con la naturaleza compleja de los poros de este material. Por lo tanto, a pesar del buen ajuste de la simulación, es posible que la utilización de modelos que incorporan un sistema dual de poros con flujo uniforme o no uniforme existentes en Hydrus-1D reflejara más correctamente el comportamiento hidráulico de esta capa.

Las modelizaciones de transporte conservativo han permitido la obtención de valores calibrados de los parámetros hidráulicos K_s y α_L para las capas de suelo y virutas de madera dentro del rango esperado para el tipo de material y ensayo de infiltración a escala de laboratorio.

En el caso del modelo de transporte reactivo, se ha concluido que tanto el modelo de sorción en equilibrio lineal entre las fases sólidas y acuosa como la cinética de degradación de primer orden describen de manera satisfactoria los procesos a que está sometido el ketoprofeno durante su infiltración en el suelo y suelo enmendado, siendo posible cuantificarlos mediante la calibración de los parámetros K_d y μ_w .

En este contexto, se ha obtenido una K_d y μ_w para la capa de virutas de madera de cerca de 2 órdenes de magnitud mayor que los mismos parámetros para la capa de suelo, confirmando lo descrito en la literatura sobre el incremento de los procesos de sorción y biodegradación con la presencia de las astillas.

Considerando las máximas concentraciones de salida del ketoprofeno estimadas de las columnas S y VS a través de los modelos, se ha calculado que el porcentaje de eliminación del fármaco en cada sistema se sitúa en 33% y 95%, respectivamente. Por lo tanto, la fuerte atenuación del compuesto evidenciado por el alto porcentaje de eliminación corrobora la eficacia de la utilización de la enmienda en el tratamiento del ketoprofeno en el suelo.

Como la curvas de llegada de Meffe et al. (2017) no estaban completas, los autores han planteado diferentes escenarios posibles, pero sin poder concluir si la máxima concentración del ketoprofeno detectada en los ensayos indicaba el inicio de las condiciones estacionarias o si la curva todavía estaba en su comienzo. Por lo tanto, con las simulaciones de los datos experimentales obtenidos ha sido posible completar la curva de paso del ketoprofeno y aclarar las incertidumbres planteadas por estos autores.

4.1 INVESTIGACIONES FUTURAS

Basándose en los resultados y conclusiones del presente proyecto, se pueden plantear las dos líneas de investigación futura:

- Con el objetivo de refinar el ajuste del modelo conservativo del trazador de la columna VS, se recomienda la utilización y comparación de diferentes modelos que incorporan un sistema dual de poros con flujo uniforme o no uniforme existentes en Hydrus-1D;
- Visto que la sorción del ketoprofeno en las virutas de madera todavía es un fenómeno desconocido, y con el objetivo de confirmar el valor elevado de K_d obtenido en el presente proyecto, se recomienda analizar en más detalle este proceso mediante la aplicación de ensayos de tipo *batch*.

5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Bagheri, A., Mahvi, A. H., Nabizadeh, R., Dehghani, M. H., Mahmoudi, B., Akbari-Adergani, B., Yaghmaeian, K. (2017). Rapid destruction of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac using advanced nano-fenton process in aqueous solution. *Acta Medica Mediterranea*, 33, 879–883.
- Banzhaf, S., Hebig, K. H. (2016). Use of column experiments to investigate the fate of organic micropollutants - a review. *Hydrology and Earth System Sciences Discussions*, 20, 3719–3737.
- Barceló, D. (2003). Emerging pollutants in water analysis. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 22(10), xiv–xvi.
- Bolong, N., Ismail, A. F., Salim, M. R., Matsuura, T. (2009). A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. *Desalination*, 239, 229–246.
- Breuer, F. (2016). Investigation of Sorption and Degradation Parameters of Selected Emerging Organic Contaminants under Different Hydrological Conditions. *Trabajo Fin de Máster*. Máster en Hidrología. Universidad de Freiburg, Freiburg.
- Bromly, M., Hinz, C., Aylmore, L. A. G. (2007). Relation of dispersivity to properties of homogeneous saturated repacked soil columns. *European Journal of Soil Science*, 58(1), 293–301.
- Brooks, R. H., Corey, A. T. (1964). *Hydraulic Properties of Porous Media*. Hydrology Paper 3, Universidad Colorado State, Fort Collins.
- Capodaglio, A. G., Bojanowska-czajka, A., Trojanowicz, M. (2018). Comparison of different advanced degradation processes for the removal of the pharmaceutical compounds diclofenac and carbamazepine from liquid solutions. *Environmental Science and Pollution Research*, 25, 27704–27723.
- Cartagena, C. J. (2011). Emerging organic pollutants in environment: Pharmaceutical products. *Revista Lasallista de Investigacion*, 8(2), 143–153.
- Chen, F., Ying, G. G., Kong, L. X., Wang, L., Zhao, J. L., Zhou, L. J., Zhang, L. J. (2011). Distribution and accumulation of endocrine-disrupting chemicals and pharmaceuticals in wastewater irrigated soils in Hebei, China. *Environmental Pollution*, 159(6), 1490–1498.
- Chen, H. C., Wang, P. L., Ding, W. H. (2008). Using liquid chromatography-ion trap mass spectrometry to determine pharmaceutical residues in Taiwanese rivers and

- wastewaters. *Chemosphere*, 72(6), 863–869.
- Chun, J. A., Cooke, R. A., Eheart, J. W., Cho, J. (2010). Estimation of flow and transport parameters for woodchip-based bioreactors: II. field-scale bioreactor. *Biosystems Engineering*, 105(1), 95–102.
- Chun, J. A., Cooke, R. A., Eheart, J. W., Kang, M. S. (2009). Estimation of flow and transport parameters for woodchip-based bioreactors: I. laboratory-scale bioreactor. *Biosystems Engineering*, 104(3), 384–395.
- Cleuvers, M. (2004). Mixture toxicity of the anti-inflammatory drugs diclofenac, ibuprofen, naproxen, and acetylsalicylic acid. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 59(3), 309–315.
- Cuthbert, R., Trust, W. L., Dave, R., Natural, B., Society, H., Prakash, S., Foundation, N. H., Ranade, S., Natural, B., Society, H. (2011). Assessing the ongoing threat from veterinary non-steroidal anti-inflammatory drugs to Critically Endangered *Gyps* vultures in India. *Oryx*, 45(3), 420-426.
- Daughton, C. G., Ternes, T. A. (1999). Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment: Agents of Subtle Change? *Environmental Health Perspectives*, 107(suppl 6), 907–938.
- de Bustamante Gutiérrez, I., Lillo Ramos, I., Segura Redondo, M., Iglesias Martín, J. A., Gómez Ortiz, D., Ortiz Bernar, I., Carreño Conde, F., Bienes Allas, R., Martín Crespo, T., Marquez González, A., Gil Gil, J., Martín Velázquez, S., Carenas Fernández, B., Salas Rodríguez, J. J., de Miguel García, A., Leal Meca, M., Martín Garcia, I., García Pacheco, R., Martínez Hernández, V. (2009). Adaptación De Los Filtros Verdes: De Estaciones Depuradoras De Agua (EDAR) a Estaciones De Regeneración Y Reutilización De Aguas Depuradas (ERRAD). *Actas de La Conferencia Nacional Sobre La Reutilización Del Agua: 1-13*.
- Durner, W. (1994). Hydraulic conductivity estimation for soils with heterogeneous pore structure. *Water Resources Research*, 30(2), 211–223.
- Fetter, C. W. (2001). *Applied Hydrogeology* (4a. Edición). Nueva Jersey. Merrill Publishing Company.
- Gerke, H. H., van Genuchten, M. T. (1993). A dual-porosity model for simulating the preferential movement of water and solutes in structured porous media. *Water Resources Research*, 29(2), 305–319.
- Gracia-Lor, E., Sancho, J. V., Serrano, R., Hernández, F. (2012). Occurrence and removal of pharmaceuticals in wastewater treatment plants at the Spanish Mediterranean area of

- Valencia. *Chemosphere*, 87(5), 453–462.
- Heberer, T. (2002). Tracking persistent pharmaceutical residues from municipal sewage to drinking water. *Journal of Hydrology*, 266, 175–189.
- <http://www.mscbs.gob.es>. *Datos de Facturación del Ministerio de Sanidad, Consumo y Bienestar Social, Gobierno de España*.
- <http://www.mscbs.gob.es/profesionales/farmacia/datos/diciembre2018.htm>. Accedido en 19 de agosto de 2019.
- <https://www.nrcs.usda.gov>. *Soil Texture Calculator*.
- https://www.nrcs.usda.gov/wps/portal/nrcs/detail/soils/survey/?cid=nrcs142p2_054167. Accedido en 14 de maio de 2020.
- Ilhan, Z. E., Ong, S. K., Moorman, T. B. (2012). Herbicide and antibiotic removal by woodchip denitrification filters: Sorption processes. *Water, Air, and Soil Pollution*, 223(5), 2651–2662.
- Kiecak, A., Breuer, F., Stumpp, C. (2020). Column experiments on sorption coefficients and biodegradation rates of selected pharmaceuticals in three aquifer sediments. *Water*, 12(1), 1-19.
- Kosugi, K. (1996). Lognormal distribution model for unsaturated soil hydraulic properties. *Water Resources Research*, 32(9), 2697–2703.
- Lynn, T. J., Ergas, S. J., Nachabe, M. H. (2016). Effect of Hydrodynamic Dispersion in Denitrifying Wood-Chip Stormwater Biofilters. *Journal of Sustainable Water in the Built Environment*, 2(4), 1–7.
- Martínez-Hernández, V., Leal, M., Meffe, R., de Miguel, A., Alonso-Alonso, C., de Bustamante, I., Lillo, J., Martín, I., Salas, J. J. (2018). Removal of emerging organic contaminants in a poplar vegetation filter. *Journal of Hazardous Materials*, 342, 482–491.
- Martínez-Hernández, V., Meffe, R., Kohfahl, C., de Bustamante, I. (2017). Investigating natural attenuation of pharmaceuticals through unsaturated column tests. *Chemosphere*, 177, 292–302.
- Meffe, R., de Miguel, A., Martínez-Hernández, V., Lillo, J., de Bustamante, I. (2016). Soil amendment using poplar woodchips to enhance the treatment of wastewater-originated nutrients. *Journal of Environmental Management*, 180, 517–525.
- Meffe, R., Martínez-Hernández, V., de Miguel, A., Leal, M., Alonso-Alonso, C., Martín, I., Salas, J. J., Lillo, J., de Bustamante, I. (2017). Infiltración del ketoprofeno durante un tratamiento no convencional de aguas residuales y propuesta de una medida de

- mitigación. XIII de Jornadas de Investigación de la Zona No Saturada. *Estudios de La Zona No Saturada*, XIII, 397–404.
- Mezzelani, M., Gorbi, S., Fattorini, D., D'Errico, G., Consolandi, G., Milan, M., Bargelloni, L., Regoli, F. (2018). Long-term exposure of *Mytilus galloprovincialis* to diclofenac, Ibuprofen and Ketoprofen: Insights into bioavailability, biomarkers and transcriptomic changes. *Chemosphere*, 198, 238–248.
- Moreno-Ortiz, V. C., Martínez-Núñez, J. M., Kravzov-Jinich, J., Pérez-Hernández, L. A., Moreno-Bonett, C., Altagracia-Martínez, M. (2013). Los medicamentos de receta de origen sintético y su impacto en el medio ambiente. *Revista Mexicana de Ciencias Farmaceuticas*, 44(4), 17–29.
- Mualem, Y. (1976). A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media. *Water Resources Research*, 12(3), 513–522.
- Murray, K. E., Thomas, S. M., Bodour, A. A. (2010). Prioritizing research for trace pollutants and emerging contaminants in the freshwater environment. *Environmental Pollution*, 158(12), 3462–3471.
- Pireto Setién, J. M. (2007). Antiinflamatorios No Esteroideos (AINEs). ¿Dónde estamos y hacia dónde nos dirigimos? *Cient Dent*, 43(2), 203–212.
- Rassam, D., Simunek, J., Mallants, D., Van Genuchten, M. T. (2018). The HYDRUS-1D Software Package for Simulating the One-Dimensional Movement of Water, Heat, and Multiple Solutes in Variably-Saturated Media: Tutorial, Versión 1.00. Riverside. Universidad de California Riverside.
- Rodriguez-Narvaez, O. M., Peralta-Hernandez, J. M., Goonetilleke, A., Bandala, E. R. (2017). Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review. *Chemical Engineering Journal*, 323, 361–380.
- Rosman, N., Salleh, W. N. W., Azuwa, M., Jaafar, J., Ismail, A. F., Harun, Z. (2018). Hybrid membrane filtration-advanced oxidation processes for removal of pharmaceutical residue. *Journal of Colloid And Interface Science*, 532, 236–260.
- Rubio, C., Llorens, P., Van Genuchten, M. T. (2005). Modelización del Flujo Transitorio en Suelos Franco-Limosos Utilizando Hydrus-1D. *Estudios de La Zona No Saturada Del Suelo*, VII, 257–261.
- Šimůnek, J., M. Šejna, A., Saito, H., Sakai, M., Van Genuchten, M. T. (2013). The HYDRUS-1D software package for simulating the movement of water, heat, and multiple solutes in variably saturated media, versión 4.17. Riverside. Universidad de California Riverside.

- Stumpf, M., Ternes, T. A., Wilken, R. D., Silvana Vianna Rodrigues, Baumann, W. (1999). Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil. *Science of the Total Environment*, 225, 135–141.
- Styszko, K. (2016). Sorption of emerging organic micropollutants onto fine sediments in a water supply dam reservoir, Poland. *Journal of Soils and Sediments*, 16(2), 677–686.
- Subroy, V., Giménez, D., Qin, M., Krogmann, U., Strom, P. F., Miskewitz, R. J. (2014). Hydraulic properties of coarsely and finely ground woodchips. *Journal of Hydrology*, 517, 201–212.
- Swan, G., Naidoo, V., Cuthbert, R., Green, R. E., Pain, D. J., Swarup, D., Prakash, V., Taggart, M., Bekker, L., Das, D., Diekmann, J., Diekmann, M., Killian, E., Meharg, A., Patra, R. C., Saini, M., Wolter, K. (2006). Removing the threat of diclofenac to critically endangered Asian vultures. *PLoS Biology*, 4(3), 0395–0402.
- Tseng, Y. J., Lai, W. W. P., Tung, H. H., Lin, A. Y. C. (2020). Pharmaceutical and anticorrosive substance removal by woodchip column reactor: Removal process and effects of operational parameters. *Environmental Science: Processes and Impacts*, 22(1), 187–196.
- Van Driel, P. W., Robertson, W. D., Merkley, L. C. (2006). Denitrification of Agricultural Drainage Using Wood-Based Reactors. *Transactions of the ASABE*, 49(2), 565–574.
- Van Genuchten, M. T. (1980). A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. *Soil Science Society of America Journal*, 44(5), 892–898.
- Vanderborght, J., Vereecken, H. (2007). Review of Dispersivities for Transport Modeling in Soils. *Vadose Zone Journal*, 6(1), 29–52.
- Veizaga, E., Rodríguez, L., Ocampo, C., Vionnet, C. (2010). Simulación 1D del flujo no saturado en suelo loésico. *Actas del I Congreso Internacional de Hidrología de Llanuras Azul*. Buenos Aires.
- Vogel, T., Cislerova, M. (1988). On the reliability of unsaturated hydraulic conductivity calculated from the moisture retention curve. *Transport in Porous Media*, 3(1), 1–15.
- Wanderley, R. M. (2000). Modelo Advectivo-Dispersivo de Transporte de Solutos em Solo Não-Saturado Utilizando os Métodos das Características e dos Elementos Finitos. *Trabajo Fin de Máster*. Máster en Tecnología Ambiental y Recursos Hídricos. Universidad de Brasilia, Brasilia.
- Xu, J., Chen, W., Wu, L., Chang, A. C. (2009). Adsorption and Degradation of Ketoprofen in Soils. *Journal of Environmental Quality*, 38(3), 1177–1182.

6.ANEXOS

ANEXO 1. Ejemplos de pantallas de Hydrus-1D

ANEXO 2. Aspectos de la geometría adoptada en las modelizaciones de las columnas S y VS

ANEXO 3. Datos de riego (precipitación), evaporación y concentración utilizados a lo largo del tiempo total de las simulaciones

ANEXO 1. Ejemplos de pantallas de Hydrus-1D

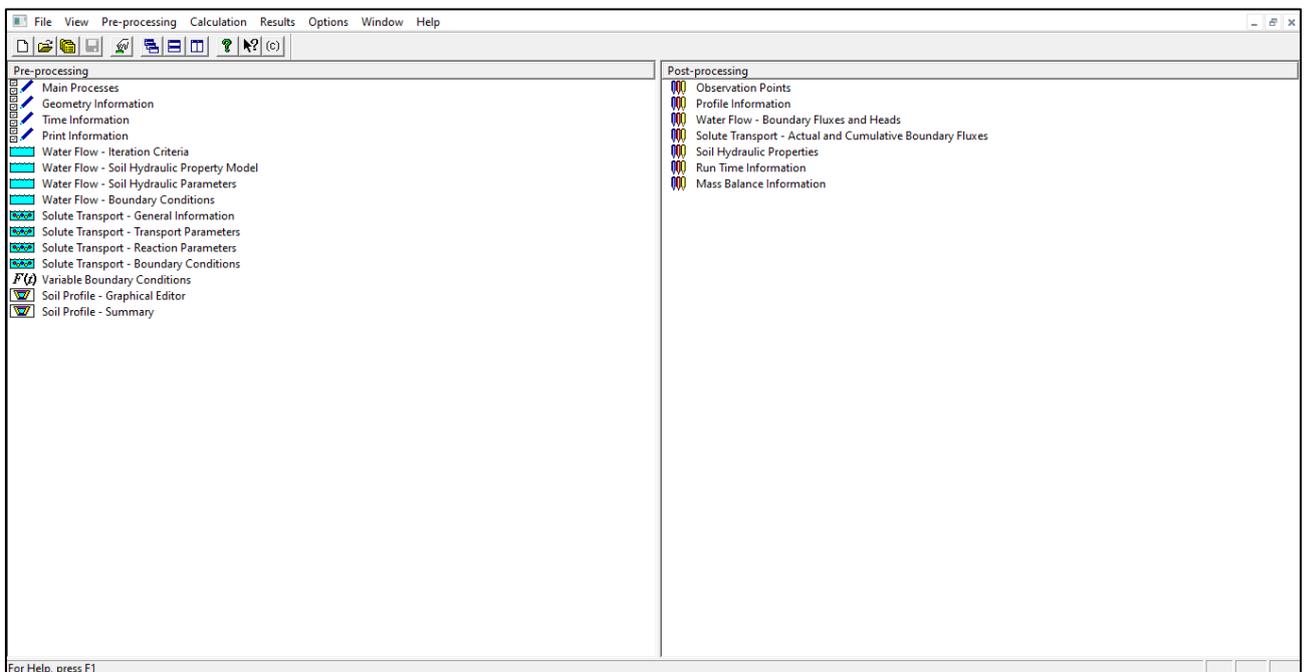


Figura A1. Pantalla principal de Hydrus-1D

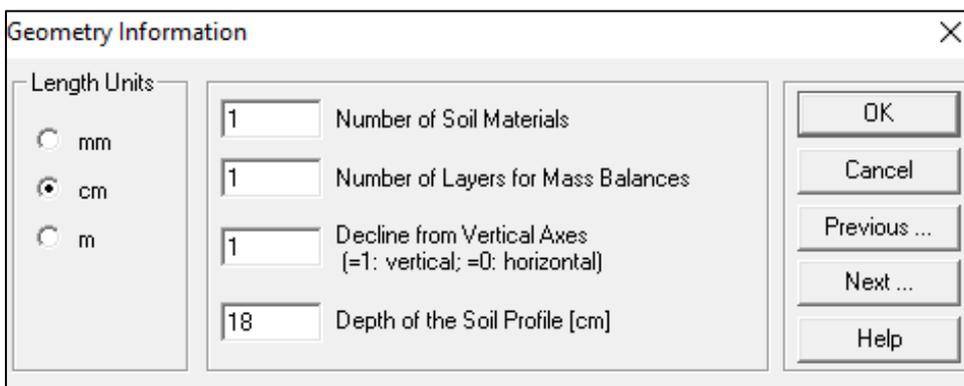


Figura A2. Pantalla Información de Geometría (*Geometry Information*) de Hydrus-1D

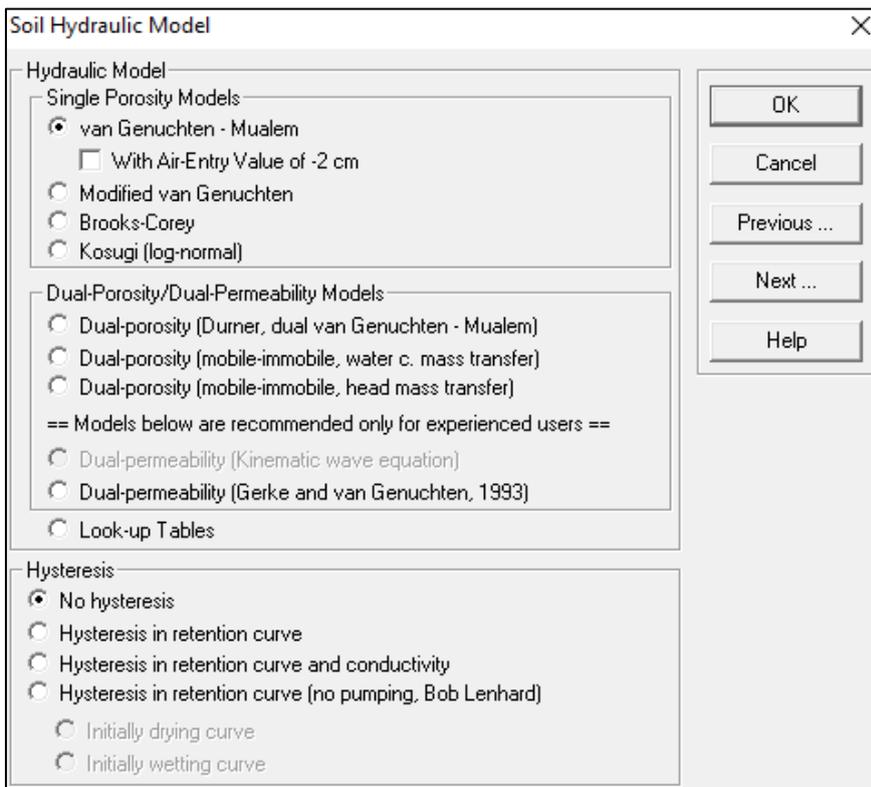


Figura A3. Pantalla modelo hidráulico del suelo (*Soil Hydraulic Model*) de Hydrus-1D

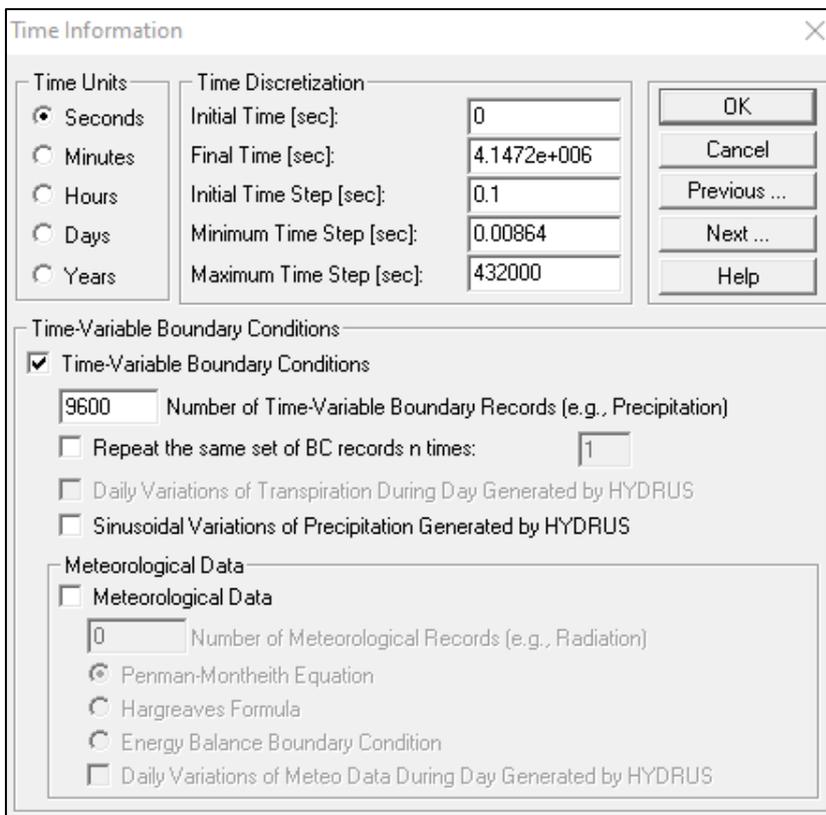


Figura A4. Pantalla de discretización del tiempo (*Time Information*) de Hydrus-1D

	Time [sec]	Precip. [cm/sec]	Evap. [cm/sec]	hCritA [cm]	cTop	cBot
1	1	0.63662	1.22424E-006	500000	0.171108	0
2	864	0	1.22424E-006	500000	0	0
3	1296	0	1.22424E-006	500000	0	0
4	1728	0	1.22424E-006	500000	0	0
5	2160	0	1.22424E-006	500000	0	0
6	2592	0	1.22424E-006	500000	0	0
7	3024	0	1.22424E-006	500000	0	0
8	3456	0	1.22424E-006	500000	0	0
9	3888	0	1.22424E-006	500000	0	0
10	4320	0	1.22424E-006	500000	0	0
11	4752	0	1.22424E-006	500000	0	0
12	5184	0	1.22424E-006	500000	0	0
13	5616	0	1.22424E-006	500000	0	0
14	6048	0	1.22424E-006	500000	0	0

Buttons: OK, Cancel, Previous ..., Next ..., Help ..., Add Line, Delete Line, Default Time

Figura A5. Pantalla de condiciones de borde variables en el tiempo (*Time Variable Boundary Conditions*) de Hydrus-1D

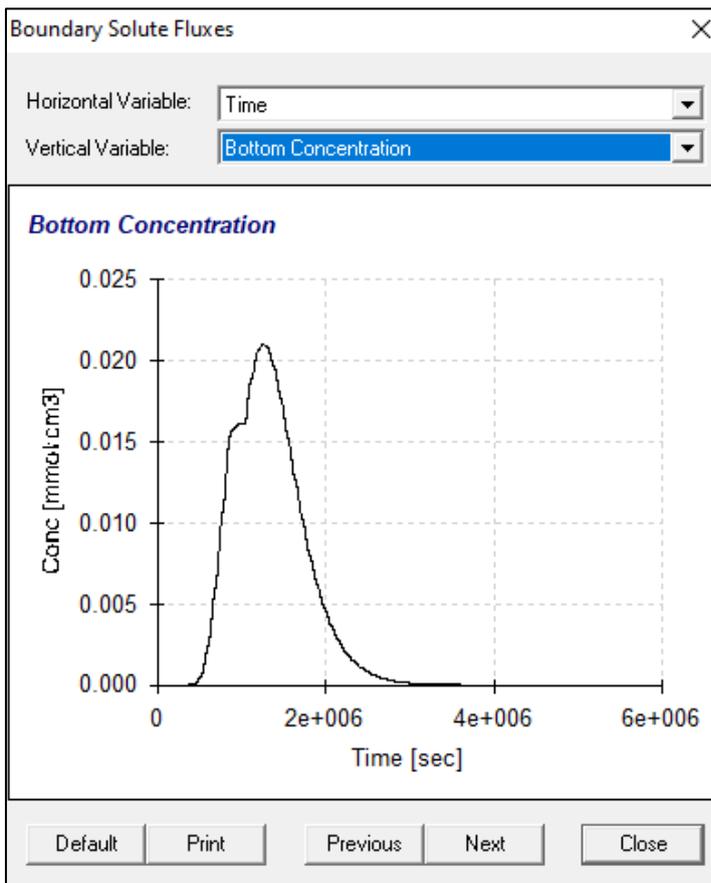


Figura A6. Pantalla de resultados del modelo de transporte conservativo (*Boundary Solute Fluxes*)

ANEXO 2. Aspectos de la geometría adoptada en las modelizaciones de las columnas S y VS

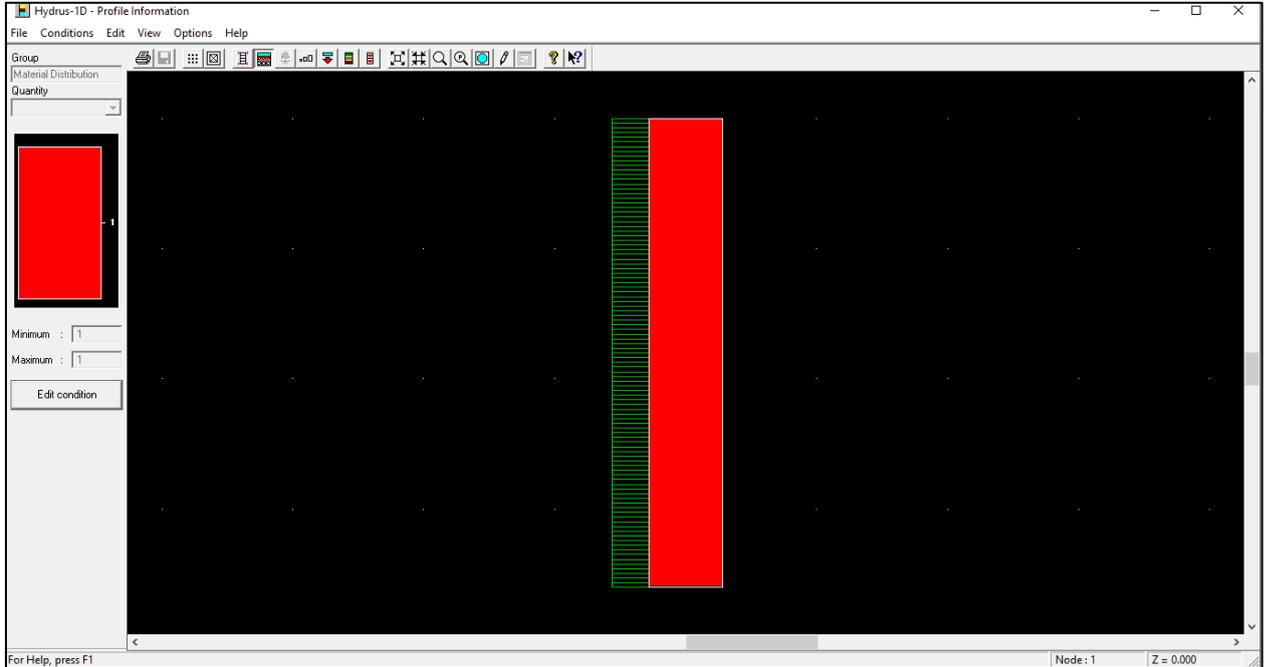


Figura A7. Definición de la capa de suelo de la columna S en la pantalla *Profile Information* de Hydrus-1D

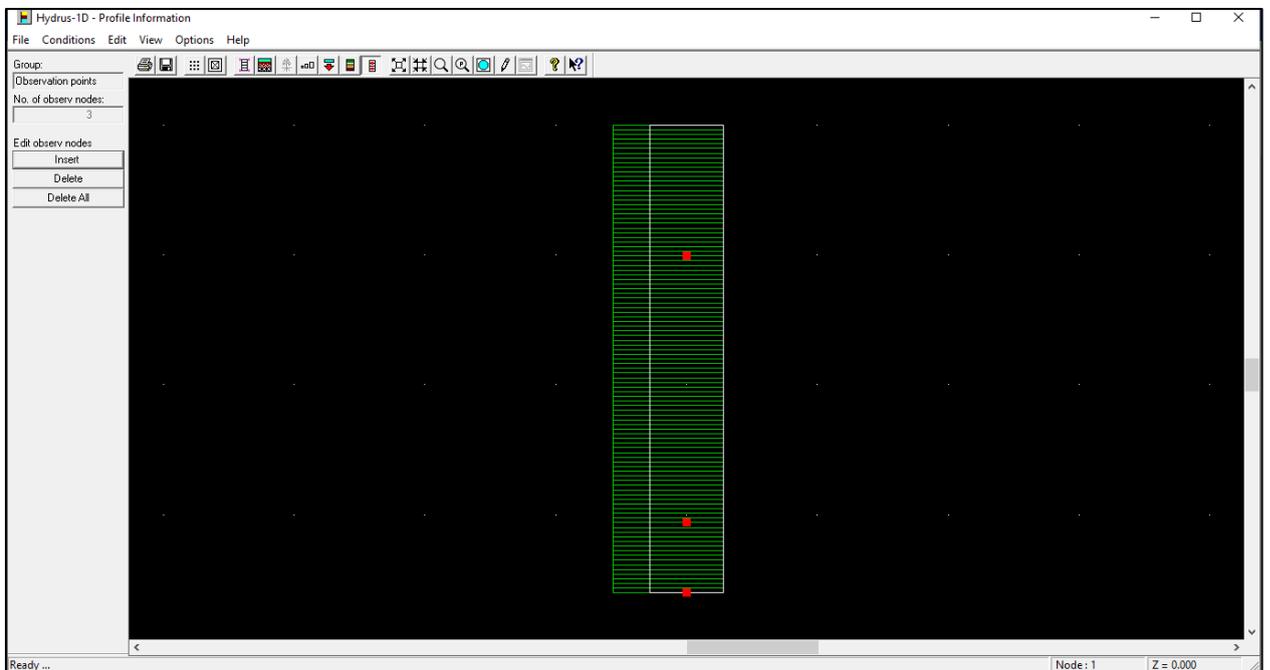


Figura A8. Definición de nodos de observación de la columna S en la pantalla *Profile Information* de Hydrus-1D

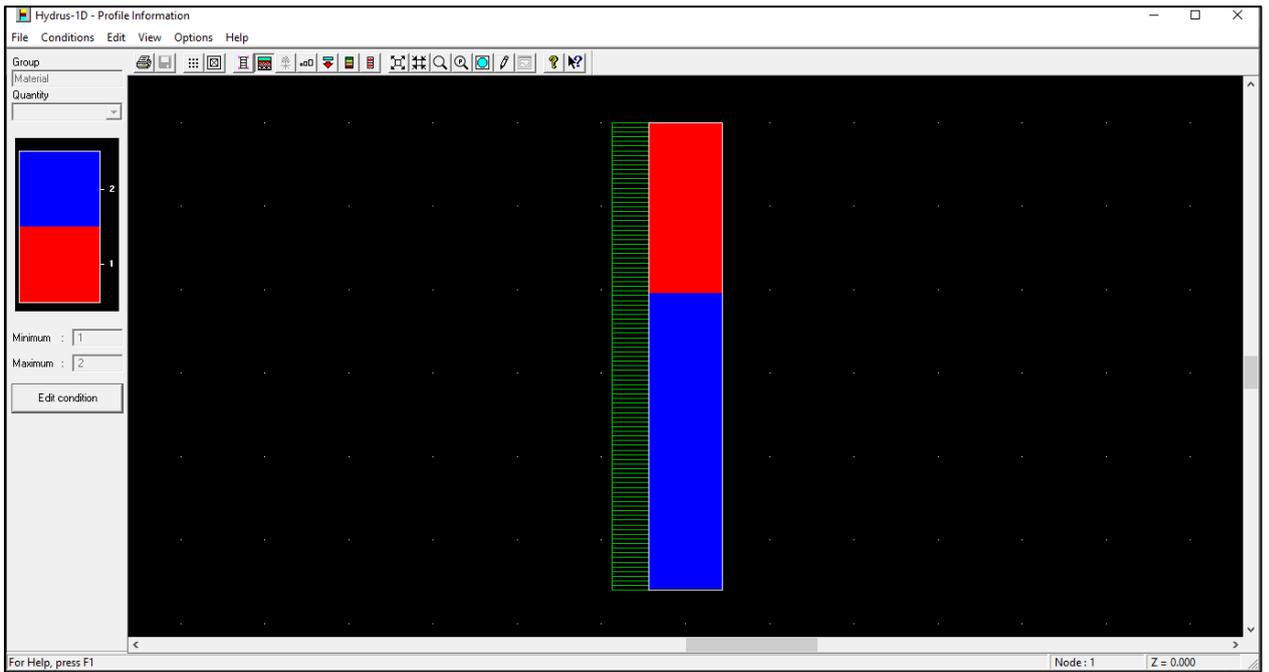


Figura A9. Definición de las capas de suelo y virutas de madera de la columna VS en la pantalla *Profile Information* de Hydrus-1D

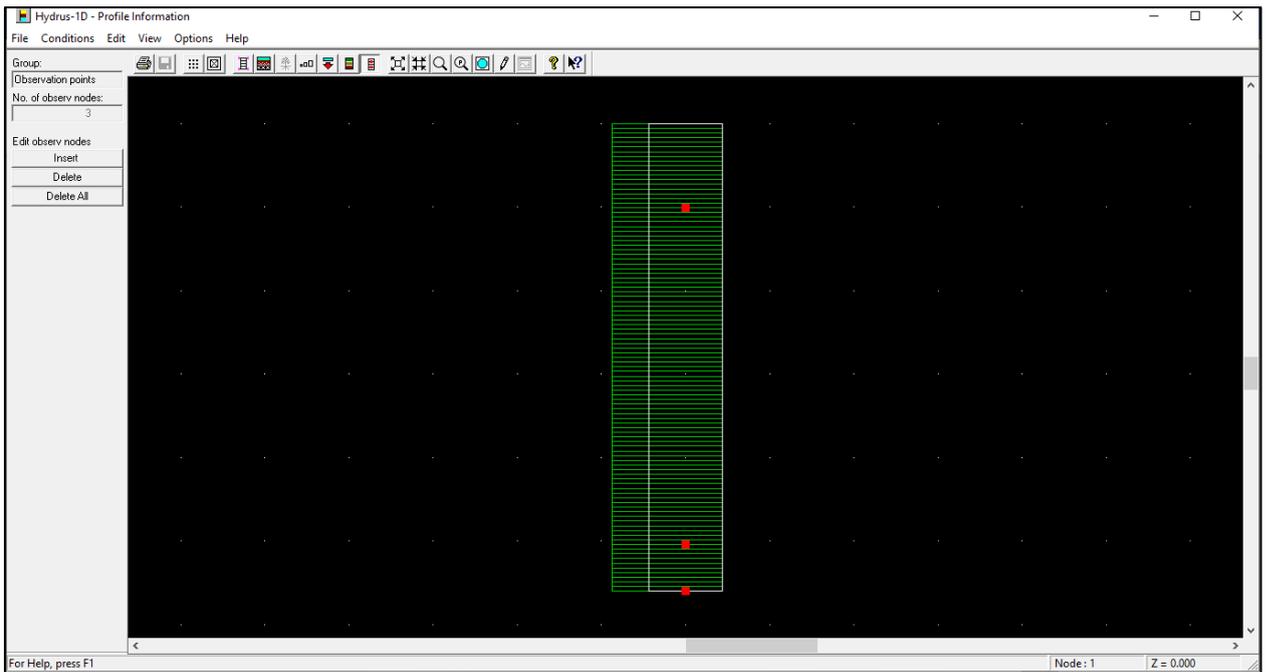


Figura A10. Definición de nodos de observación de la columna VS en la pantalla *Profile Information* de Hydrus-1D

ANEXO 3. Datos de riego (precipitación), evaporación y concentración utilizados a lo largo del tiempo total de las simulaciones

Tabla A1. Datos de riego (precipitación), evaporación y concentración utilizados a lo largo del tiempo total de la modelización de la Columna S

TIEMPO (d)	PRECIPITACIÓN (cm)	EVAPORACIÓN (cm s⁻¹)	CONCENTRACIÓN (mmol cm⁻³)
0,021	0,000353678	1,37345E-06	3,93555E-06
1	0,000353678	1,37345E-06	3,93555E-06
2	0,000353678	1,13619E-06	3,93555E-06
3	0,000353678	1,3834E-06	3,93555E-06
4	0,000353678	1,3834E-06	3,93555E-06
5	0,000353678	1,6306E-06	3,93555E-06
6	0,000353678	1,87781E-06	3,93555E-06
7	0,000353678	2,12501E-06	3,93555E-06
8	0,000353678	2,23406E-06	3,93555E-06
9	0,000353678	2,26501E-06	3,93555E-06
10	0,000353678	2,21343E-06	3,93555E-06
11	0,000353678	2,21343E-06	3,93555E-06
12	0,000353678	2,16185E-06	3,93555E-06
13	0,000353678	2,0587E-06	3,93555E-06
14	0,000353678	2,11764E-06	3,93555E-06
15	0,000353678	1,90691E-06	3,93555E-06
16	0,000353678	2,39175E-06	3,93555E-06
17	0,000353678	2,39175E-06	3,93555E-06
18	0,000353678	2,39175E-06	3,93555E-06
19	0,000353678	2,39175E-06	3,93555E-06
20	0,000353678	-2,92963E-06	3,93555E-06
21	0,000353678	5,40832E-07	3,93555E-06
22	0,000353678	1,12477E-06	3,93555E-06
23	0,000353678	1,70871E-06	3,93555E-06
24	0,000353678	1,70871E-06	3,93555E-06
25	0,000353678	1,70871E-06	3,93555E-06
26	0,000353678	1,70871E-06	3,93555E-06
27	0,000353678	2,87658E-06	3,93555E-06
28	0,000353678	3,45867E-06	3,93555E-06
29	0,000353678	2,26796E-06	3,93555E-06
30	0,000353678	2,49564E-06	3,93555E-06
31	0,000000000	0,00000E+00	0,00000E+00
32	0,000000000	0,00000E+00	0,00000E+00
33	0,000353678	2,72332E-06	3,93555E-06
34	0,000353678	3,17868E-06	3,93555E-06
35	0,000353678	1,72713E-06	3,93555E-06
36	0,000353678	2,06165E-06	3,93555E-06

TIEMPO (d)	PRECIPITACIÓN (cm)	EVAPORACIÓN (cm s⁻¹)	CONCENTRACIÓN (mmol cm⁻³)
37	0,000353678	1,9187E-06	3,93555E-06
38	0,000353678	2,25027E-06	3,93555E-06
39	0,000353678	2,25027E-06	3,93555E-06
40	0,000353678	2,58185E-06	3,93555E-06
41	0,000353678	3,24499E-06	3,93555E-06
42	0,000353678	2,94805E-06	3,93555E-06
43	0,000353678	2,65111E-06	3,93555E-06
44	0,000353678	2,33869E-06	3,93555E-06
45	0,000353678	2,57632E-06	3,93555E-06
46	0,000353678	2,57632E-06	3,93555E-06
47	0,000353678	2,81395E-06	3,93555E-06
48	0,000353678	3,2892E-06	3,93555E-06
49	0,000353678	2,685E-06	3,93555E-06
50	0,000353678	3,06373E-06	3,93555E-06
51	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
52	0,000000000	0,00000E+00	0,00000E+00
53	0,000000000	0,00000E+00	0,00000E+00
54	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
55	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
56	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
57	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
58	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
59	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
60	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
61	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
62	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
63	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
64	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
65	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
66	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
67	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
68	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
69	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
70	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
71	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
72	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
73	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
74	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
75	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
76	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
77	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
78	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
79	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
80	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06

TIEMPO (d)	PRECIPITACIÓN (cm)	EVAPORACIÓN (cm s⁻¹)	CONCENTRACIÓN (mmol cm⁻³)
81	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
82	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
83	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
84	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
85	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
86	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
87	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
88	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
89	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
90	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
91	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
92	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
93	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
94	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
95	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
96	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
97	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
98	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
99	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
100	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
101	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
102	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
103	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
104	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
105	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
106	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
107	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
108	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
109	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
110	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
111	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
112	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
113	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
114	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
115	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
116	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
117	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
118	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
119	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
120	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
121	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
122	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
123	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
124	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06

TIEMPO (d)	PRECIPITACIÓN (cm)	EVAPORACIÓN (cm s⁻¹)	CONCENTRACIÓN (mmol cm⁻³)
125	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
126	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
127	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
128	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
129	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
130	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
131	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
132	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
133	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
134	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
135	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
136	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
137	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
138	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
139	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
140	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
141	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
142	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
143	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
144	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
145	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
146	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
147	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
148	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
149	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
150	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
151	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
152	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
153	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
154	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
155	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
156	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
157	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
158	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
159	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
160	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
161	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
162	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
163	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
164	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
165	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
166	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
167	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
168	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06

TIEMPO (d)	PRECIPITACIÓN (cm)	EVAPORACIÓN (cm s ⁻¹)	CONCENTRACIÓN (mmol cm ⁻³)
169	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
170	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
171	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
172	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
173	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
174	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
175	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
176	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
177	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
178	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
179	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
180	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
181	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
182	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
183	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
184	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
185	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
186	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
187	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
188	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
189	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
190	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
191	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
192	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
193	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
194	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
195	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
196	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
197	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
198	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
199	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06
200	0,000353678	2,75132E-06	3,93555E-06

Tabla A2. Datos de riego (precipitación), evaporación y concentración utilizados a lo largo del tiempo total de la modelización de la Columna VS

TIEMPO (d)	PRECIPITACIÓN (cm)	EVAPORACIÓN (cm s ⁻¹)	CONCENTRACIÓN (mmol cm ⁻³)
0,021	0,000353678	6,29E-07	3,93555E-06
1	0,000353678	1,30E-06	3,93555E-06
2	0,000353678	1,34E-06	3,93555E-06
3	0,000353678	1,34E-06	3,93555E-06
4	0,000353678	1,39E-06	3,93555E-06
5	0,000353678	1,44E-06	3,93555E-06

TIEMPO (d)	PRECIPITACIÓN (cm)	EVAPORACIÓN (cm s ⁻¹)	CONCENTRACIÓN (mmol cm ⁻³)
6	0,000353678	1,48E-06	3,93555E-06
7	0,000353678	1,11E-06	3,93555E-06
8	0,000353678	1,30E-06	3,93555E-06
9	0,000353678	1,40E-06	3,93555E-06
10	0,000353678	1,40E-06	3,93555E-06
11	0,000353678	1,49E-06	3,93555E-06
12	0,000353678	1,68E-06	3,93555E-06
13	0,000353678	1,45E-06	3,93555E-06
14	0,000353678	1,13E-06	3,93555E-06
15	0,000353678	1,09E-06	3,93555E-06
16	0,000353678	1,06E-06	3,93555E-06
17	0,000353678	1,06E-06	3,93555E-06
18	0,000353678	1,03E-06	3,93555E-06
19	0,000353678	9,76E-07	3,93555E-06
20	0,000353678	1,89E-06	3,93555E-06
21	0,000353678	1,88E-06	3,93555E-06
22	0,000353678	1,87E-06	3,93555E-06
23	0,000353678	1,87E-06	3,93555E-06
24	0,000353678	1,87E-06	3,93555E-06
25	0,000353678	1,87E-06	3,93555E-06
26	0,000353678	1,85E-06	3,93555E-06
27	0,000353678	3,78E-06	3,93555E-06
28	0,000353678	1,40E-06	3,93555E-06
29	0,000353678	2,24E-06	3,93555E-06
30	0,000353678	2,04E-06	3,93555E-06
33	0,000353678	1,47E-06	3,93555E-06
34	0,000353678	9,61E-07	3,93555E-06
35	0,000353678	1,55E-06	3,93555E-06
36	0,000353678	2,82E-06	3,93555E-06
37	0,000353678	2,54E-06	3,93555E-06
38	0,000353678	2,54E-06	3,93555E-06
39	0,000353678	2,27E-06	3,93555E-06
40	0,000353678	1,71E-06	3,93555E-06
41	0,000353678	2,16E-06	3,93555E-06
42	0,000353678	2,61E-06	3,93555E-06
43	0,000353678	1,90E-06	3,93555E-06
44	0,000353678	1,66E-06	3,93555E-06
45	0,000353678	1,66E-06	3,93555E-06
46	0,000353678	1,41E-06	3,93555E-06
47	0,000353678	9,17E-07	3,93555E-06
48	0,000353678	1,36E-06	3,93555E-06
49	0,000353678	2,48E-06	3,93555E-06
50	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
51	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06

TIEMPO (d)	PRECIPITACIÓN (cm)	EVAPORACIÓN (cm s ⁻¹)	CONCENTRACIÓN (mmol cm ⁻³)
54	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
55	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
56	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
57	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
58	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
59	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
60	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
61	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
62	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
63	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
64	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
65	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
66	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
67	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
68	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
69	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
70	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
71	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
72	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
73	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
74	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
75	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
76	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
77	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
78	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
79	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
80	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
81	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
82	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
83	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
84	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
85	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
86	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
87	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
88	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
89	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
90	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
91	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
92	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
93	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
94	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
95	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
96	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
97	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06

TIEMPO (d)	PRECIPITACIÓN (cm)	EVAPORACIÓN (cm s ⁻¹)	CONCENTRACIÓN (mmol cm ⁻³)
98	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
99	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
100	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
101	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
102	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
103	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
104	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
105	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
106	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
107	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
108	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
109	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
110	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
111	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
112	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
113	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
114	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
115	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
116	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
117	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
118	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
119	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
120	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
121	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
122	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
123	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
124	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
125	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
126	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
127	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
128	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
129	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
130	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
131	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
132	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
133	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
134	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
135	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
136	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
137	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
138	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
139	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
140	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
141	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06

TIEMPO (d)	PRECIPITACIÓN (cm)	EVAPORACIÓN (cm s ⁻¹)	CONCENTRACIÓN (mmol cm ⁻³)
142	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
143	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
144	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
145	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
146	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
147	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
148	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
149	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
150	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
151	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
152	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
153	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
154	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
155	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
156	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
157	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
158	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
159	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
160	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
161	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
162	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
163	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
164	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
165	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
166	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
167	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
168	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
169	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
170	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
171	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
172	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
173	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
174	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
175	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
176	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
177	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
178	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
179	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
180	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
181	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
182	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
183	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
184	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
185	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06

TIEMPO (d)	PRECIPITACIÓN (cm)	EVAPORACIÓN (cm s⁻¹)	CONCENTRACIÓN (mmol cm⁻³)
186	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
187	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
188	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
189	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
190	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
191	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
192	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
193	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
194	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
195	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
196	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
197	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
198	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
199	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06
200	0,000353678	1,99E-06	3,93555E-06