



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA

INSTITUTO DE INGENIERÍA

ADSORCIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS  
EMERGENTES EN COLUMNAS DE SUELO DEL VALLE DE  
TULA

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

**MAESTRA EN INGENIERÍA**

INGENIERÍA AMBIENTAL-SUELO-AGUAS SUBTERRÁNEAS

P R E S E N T A :

**ING. VIANEY DIANA SAUCEDO HERNÁNDEZ**

TUTORA:

**DRA. ALMA CONCEPCIÓN CHÁVEZ MEJÍA**



2012



## **Jurado Asignado:**

Presidente:	Dra. Jiménez Cisneros Blanca Elena
Secretario:	M. en C. García Gómez Rolando Salvador
Vocal:	Dra. Chávez Mejía Alma Concepción
1er. Suplente:	Dra. Cram Heydrich Silke
2do. Suplente:	Dra. Ramírez Zamora Rosa María

Lugar donde se realizó la tesis:

LABORATORIO DE BIOPROCESOS E INGENIERIA AMBIENTAL DEL INSTITUTO DE INGENIERIA

### **TUTOR DE TESIS:**

Dra. Chávez Mejía Alma Concepción

---

Firma



## Dedicatorias

A Dios:

Por la paciencia y durante todo este tiempo me ha enseñado a no rendirme. Y lleno esta etapa de muchas personas que me enseñaron y compartieron parte de su vida.

A mis padres

Que siempre me apoyan y nunca me dejan rendir.

A mi familia

Mis hermanos, que cada día me enseñan a compartir y mis sobrinos que siempre me dan motivos para sonreír. Mis abuelos que me enseñaron lo que era luchar por alcanzar lo que deseábamos.



## Agradecimientos

A la Dra. Alma Concepción Chávez Mejía, por la oportunidad de trabajar en este tema de tesis y dejar plasmar mis conocimientos en el mismo.

A la Dra. Blanca Jiménez Cisneros, por haberme permitido ser parte de su grupo de trabajo, además de los muchos consejos que me dio siendo parte del grupo.

Al CONACYT por haberme otorgado una beca para poder llevar a cabo los estudios de maestría y esta tesis.

Al Instituto de Ingeniería, por todas las facilidades prestadas para la elaboración del trabajo experimental y redacción de la tesis.

A los técnicos del grupo de Tratamiento y Reúso, Dr. Richard Gibson, Dr. en C. Elías Becerril, M. en C. Catalina Maya Rendón.

A los compañeros y amigos del Grupo de Tratamiento, que sin su ayuda no hubiera podido avanzar con la tesis y muchos de los trámites que realicé.

A los técnicos de Ciencias Nucleares, por el apoyo prestado a esta tesis, ya que era parte fundamental en el desarrollo de la misma.





## Contenido

Índice de Tablas .....	xii
Índice de Figuras.....	xiv
Índice de Ecuaciones .....	xv
Abreviaturas y Nomenclatura .....	xvii
Resumen .....	xix
<b>1 Introducción.....</b>	<b>1</b>
<b>2 Hipótesis.....</b>	<b>5</b>
<b>3 Objetivos.....</b>	<b>5</b>
3.1 General.....	5
3.2 Particulares.....	5
<b>4 Antecedentes.....</b>	<b>7</b>
4.1 Problemática del Valle de Tula .....	7
4.2 Sistemas de Tratamiento Suelo-Acuífero.....	9
4.2.1 Adsorción .....	10
4.3 Estudios de adsorción de compuestos orgánicos.....	11
4.3.1 Características relacionadas a los compuestos .....	12
4.3.2 Características relacionadas a los suelos .....	15
4.4 Contaminantes emergentes .....	18
4.4.1 Compuestos Disruptores Endocrinos .....	22
4.4.2 Productos de Cuidado Personal .....	25
4.4.3 Fármacos .....	28
4.5 Características del suelo del Valle de Tula .....	33
4.6 Estudios de adsorción de compuestos orgánicos en columna .....	35
4.6.1 Técnicas de modelación de adsorción en columnas empacadas.....	37
4.6.2 Método a partir de las características del suelo y del compuesto: .....	41
<b>5 Metodología.....</b>	<b>43</b>
5.1 Preselección de sitios de muestreo .....	43

5.2	Sitio de muestreo .....	44
5.3	Muestreo.....	45
5.4	Transporte de las muestras.....	46
5.5	Preparación del suelo .....	46
5.6	Caracterización del suelo.....	47
5.7	Criterios para la selección de los compuestos emergentes a estudiar.....	50
5.8	Implementación de las técnicas de análisis de contaminantes emergentes en dos matrices .....	50
5.8.1	<i>Técnicas de extracción en medios sólidos</i> .....	51
5.8.2	<i>Técnicas de extracción en medios líquidos</i> .....	51
5.9	Diseño de columnas.....	54
5.9.1	<i>Empaque de columnas</i> .....	55
5.10	Esterilización de las columnas empacadas.....	55
5.11	Agua de alimentación.....	56
5.12	Diseño de experimentos .....	57
5.13	Operación de las columnas .....	58
5.14	Pruebas de adsorción .....	59
5.15	Determinación de Constante de Adsorción .....	59
5.16	Análisis estadístico.....	60
<b>6</b>	<b>Resultados y Discusión.....</b>	<b>61</b>
6.1	Caracterización del suelo.....	61
6.2	Confirmación de la esterilidad del suelo .....	64
6.3	Determinación de contaminantes en los lixiviados .....	65
6.3.1	<i>Nonilfenoles</i> .....	65
6.3.2	<i>Triclosán</i> .....	67
6.3.3	<i>Ibuprofeno</i> .....	69
6.3.4	<i>Naproxeno</i> .....	71
6.3.5	<i>Diclofenaco</i> .....	73
6.4	Contenido de contaminantes emergentes en suelos .....	74
6.4.1	<i>Determinación del contenido inicial de contaminantes emergentes</i> .....	74
6.4.2	<i>Determinación del contenido final de contaminantes emergentes</i> .....	77
6.5	Balance de Masas de la Investigación.....	84
6.6	Determinación de Constantes de Adsorción (Kd) .....	89

6.6.1	<i>Determinación de Constante de Adsorción por el metodo linear.....</i>	89
6.6.2	<i>Determinación de las constantes de adsorción basados en las características de los suelos y los compuestos.....</i>	91
<b>7</b>	<b>Conclusiones .....</b>	<b>94</b>
<b>8</b>	<b>Referencias .....</b>	<b>96</b>
	<b>Anexos .....</b>	<b>106</b>
	<b>Anexo 1: Revisión de estudios en columnas de suelo .....</b>	<b>106</b>
	<b>Anexo 2: Análisis estadístico .....</b>	<b>116</b>
	Concentraciones iniciales en Suelo .....	118
	Concentraciones finales en suelo 0-5 cm .....	125
	Concentraciones finales en suelo 5-10 cm .....	131
	Riego 1 .....	138
	Riego 2 .....	144
	Riego 3 .....	150
	Riego 4 .....	157
	Riego 5 .....	164
	Riego 6 .....	171

## Índice de Tablas

Tabla 4.1 Concentraciones de contaminantes emergentes presentes en el agua residual, manantiales, pozos y norias del Valle de Tula.....	9
Tabla 4.2 Comparación de calidad en el efluente de un SAT controlado y Sistema de Filtración natural del Valle de Tula .....	10
Tabla 4.3 Estudios de adsorción en suelos relacionados con la materia orgánica.....	16
Tabla 4.4 Estudios de adsorción de compuestos orgánicos sobre arcillas.....	17
Tabla 4.5 Producción de compuestos industrializados bajo estudio.....	20
Tabla 4.6 Características y estructura química de los contaminantes emergentes bajo estudio.....	22
Tabla 4.7 Principales características del suelo del Valle de Tula (Siebe, 1994).....	33
Tabla 4.8 Superficies y unidades de las clases de suelo identificadas en las zonas de estudio (Muñoz, 1999).....	34
Tabla 4.9 Características fisicoquímicas de los Feozem del Valle de Tula (Muñoz, 1999)....	35
Tabla 5.1 Características edafológicas de los suelos preseleccionados (Jiménez, et al., 2012).....	44
Tabla 5.2 Parámetros edafológicos analizados en los suelos.....	47
Tabla 5.3 Condiciones de operación del Cromatógrafo de Gases HP 6890N, acoplado a un detector selectivo de masas modelo HP 5973N.....	53
Tabla 5.4 Tiempos de retención e iones característicos de los compuestos bajo estudio y estándares medidos en los cromatogramas (Durán, 2009 y Silva, 2008).....	53
Tabla 5.5 Diseño factorial 2 <sup>2</sup> para el experimento.....	57
Tabla 5.6 Condiciones de operación de las columnas.....	58
Tabla 5.7 Esquema del diseño de experimentos.....	60
Tabla 6.1 Resultados de caracterización del suelo Perfil 1 60 años bajo riego.....	62
Tabla 6.2 Resultados de caracterización del suelo Perfil 2 100 años bajo riego.....	63
Tabla 6.3 Características de los suelos utilizados en el experimento.....	64
Tabla 6.4 Masa de Nonilfenoles y Triclosán recuperada de los lixiviados.....	85
Tabla 6.5 Masa de Ibuprofeno, Naproxeno y Diclofenaco recuperados de los lixiviados .....	86
Tabla 6.6 Comparativa de remoción de compuestos de acuerdo al balance de masas.....	87

<i>Tabla 6.7 Concentración final de Contaminantes Emergentes en Suelos y concentración promedio determinada en lixiviados.....</i>	<i>89</i>
<i>Tabla 6.8 Determinación de constante de adsorción por el método lineal .....</i>	<i>90</i>
<i>Tabla 6.9 Coeficientes de adsorción <math>K_d</math> (L/g) determinados en función de las características del suelo y el contaminante, comparados con los determinados por el método lineal. ....</i>	<i>92</i>

## Índice de Figuras

Figura 5.1 Ubicación de los sitios de muestreo.....	45
Figura 5.2 Preparación de suelo en laboratorio a) secado a temperatura ambiente, b) tamizado y homogenizado. ....	47
Figura 5.3 Componentes de la columna. a) brida ciega, b) falso fondo, c) pegado de columnas y d) secciones de las columnas .....	54
Figura 5.4 a) Columna empacada b) Columnas montadas en la base.....	55
Figura 5.5 Operación de las columnas de suelo, a) alimentación manual b) recolección de lixiviados.....	59
Figura 6.1 Pruebas de esterilidad, Izquierda: pruebas de suelo no estéril, derecha: pruebas de suelo estéril.....	64
Figura 6.2 Concentración de nonilfenoles en los lixiviados de suelos del experimento.....	66
Figura 6.3 Concentración de triclosán en los lixiviados de los suelos bajo experimentación	67
Figura 6.4 Concentración de Ibuprofeno en los lixiviados de suelos bajo experimentación (ng/L).....	69
Figura 6.5 Concentración de naproxeno en los lixiviados de suelos bajo estudio.....	71
Figura 6.6 Concentración de diclofenaco en los lixiviados de los suelos bajo estudio. ....	73
Figura 6.7 Concentración en escala logarítmica de los Compuestos orgánicos emergentes en suelo antes de la alimentación con agua dopada (ng/g).....	75
Figura 6.8 Concentración final de Nonilfenoles en suelos y porcentaje de contaminante retenido en suelos a las dos profundidades .....	78
Figura 6.9 Determinación final de triclosán en suelos y porcentaje de Triclosán retenido en los suelos a diferente profundidad .....	79
Figura 6.10 Acumulación de diclofenaco en suelos y porcentaje retenido.....	80
Figura 6.11 Acumulación de naproxeno en suelos y porcentaje retenido en función de la profundidad.....	81
Figura 6.12 Determinación de Ibuprofeno en suelos y porcentaje retenido en suelos de acuerdo a su profundidad.....	83
Figura 6.13 Balance General de Materia del Sistema .....	84
Figura 6.14 Eficiencias de adsorción de nonilfenoles y triclosán .....	85
Figura 6.15 Eficiencias de adsorción del ibuprofeno, naproxeno y diclofenaco.....	87

<i>Figura 6.16 Comparativa gráfica de remoción de acuerdo al Balance de Masas .....</i>	<i>88</i>
<i>Figura 6.17 Correlaciones de remoción de compuestos con respecto al contenido de MO y arcilla.....</i>	<i>88</i>

## **Índice de Ecuaciones**

<i>Ecuación 4.1 Ecuación del modelo de Langmuir .....</i>	<i>38</i>
<i>Ecuación 4.2 modelo doble recíproco de Langmuir.....</i>	<i>38</i>
<i>Ecuación 4.3 Modelo Brunauer.Emmett-Teller.....</i>	<i>39</i>
<i>Ecuación 4.4 Modelo de Freundlich .....</i>	<i>39</i>
<i>Ecuación 4.5 modelo Langmuir Freundlich .....</i>	<i>39</i>
<i>Ecuación 4.6 Modelo Líneal.....</i>	<i>40</i>
<i>Ecuación 4.7 Relación coeficiente de adsorción con fracción de carbono orgánico .....</i>	<i>41</i>
<i>Ecuación 4.8 Relación de fracción de carbono orgánico con materia orgánica.....</i>	<i>41</i>
<i>Ecuación 4.9 Relación empírica de Schellenberg et al, (1984).....</i>	<i>41</i>
<i>Ecuación 4.10 Relación empírica de Chiou, et al, (1998).....</i>	<i>41</i>
<i>Ecuación 4.11 Relación empírica de Sabljic et al, (1995).....</i>	<i>42</i>





## Abreviaturas y Nomenclatura

CE	Contaminantes Emergentes
CO	Carbono Orgánico
COD	Carbono Orgánico Disuelto
EDCs	Endocrine Disrupting Compounds (Compuestos Disruptores Endocrinos)
EPA	Environmental Protection Agency (Agencia de Protección Ambiental)
INEGI	Instituto Nacional de Estadística y Geografía
MO	Materia Orgánica
OMS	Organización Mundial de la Salud
PAHs	Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos
PCPs	Productos de Cuidado Personal
PET	Polietileno Tereftalato
PHD	Polietileno de Alta Densidad
PVC	Policloruro de Vinilo
SAT	Soil Aquifer Treatment (Sistema de Tratamiento Suelo Acuífero)
SCCS	Scientific Committee on Consumer Safety (Comité Científico sobre la Seguridad del Consumidor, Unión Europea)



## Resumen

El Valle de Tula, ubicado en el estado de Hidalgo, es conocido por ser una de las áreas agrícolas más extensa y antigua donde se practica el riego con agua residual. Durante más de 100 años, las actividades de riego han favorecido el incremento del nivel freático de la zona, y con ello la generación de recursos hídricos no convencionales que abastecen a la población local. La presencia de contaminantes no regulados, denominados contaminantes emergentes en el agua de riego, el suelo y las fuentes de abastecimiento ha sido reportada en los últimos años (Gibson *et al.*, 2007; Jiménez *et al.*, 2012 y Chávez, 2011). Se ha observado que las concentraciones de estos contaminantes en el agua de riego son mayores a las encontradas en las fuentes de abastecimiento, lo que supone la existencia de mecanismos que permiten la remoción de estos en el agua. De acuerdo con la literatura (Carballa *et al.*, 2007), uno de los principales fenómenos que conforman estos mecanismos de remoción es la adsorción, cuya magnitud es función principalmente del contenido de materia orgánica y arcilla presentes en el suelo por lo que en este estudio fue considerado dicho fenómeno. La presente investigación se realizó en columnas empacadas con suelo estéril tipo *Feozem*, en las que se evaluó el efecto del contenido de materia orgánica (MO) y arcilla sobre el proceso de adsorción de dos compuestos fenólicos (nonilfenoles, triclosán) y tres ácidos (ibuprofeno, naproxeno, diclofenaco), principales contaminantes emergentes identificados en el agua residual de la Ciudad de México. Entre los resultados más sobresalientes se encontró que los compuestos fenólicos fueron fácilmente removidos por adsorción así, el triclosán alcanzó remociones mayores al 95 %, seguido por los nonilfenoles con remociones mayores al 80 %, no se considera que haya habido volatilización de los mismos ya que ambos compuestos presentan baja volatilidad, independientemente del contenido de arcilla y MO presente el suelo. Con relación al ibuprofeno, compuesto ácido, el incremento del contenido de la MO en el suelo produjo un efecto directamente proporcional en su remoción. En contraparte, el diclofenaco se removió en menor porcentaje cuando el suelo presentó mayores contenidos de materia orgánica. Por último el naproxeno mostró una relación directa entre el contenido de arcilla y su remoción. En relación a la velocidad de adsorción se determinó que el triclosán se adsorbe mayormente al suelo (5546 L/g), seguida por los nonilfenoles (39.6 L/g), diclofenaco (22.8 L/g), ibuprofeno (2.31 L/g) y la más baja fue el naproxeno (1.66 L/g), lo que significa que los compuestos ácidos tienen una mayor movilidad hacia los acuíferos del valle de Tula. Así mismo, se encontró que a excepción del Naproxeno, todos los compuestos son mayormente removidos en el suelo con menor edad de riego como resultado de la mineralización de la materia orgánica del suelo.



## 1 Introducción

El Valle de Tula, Hidalgo, con una extensión de 90,000 ha y una descarga promedio de 52 m<sup>3</sup>/s de aguas residuales sin tratamiento, provenientes de la Ciudad de México, es una de las más grandes regiones de riego con aguas residuales en el mundo.

Las prácticas de riego por inundación con aguas residuales en la región tienen una antigüedad de más de 100 años. Como consecuencia, la infiltración a través del suelo provoca una recarga no intencional de tres acuíferos a una tasa de infiltración estimada en 25 m<sup>3</sup>/s (CONAGUA *et al.*, 1998). Con ello, el nivel freático del acuífero del Valle de Tula se ha incrementado, al grado que manantiales con gastos entre 100 y 600 L/s han emergido.

Estos manantiales, junto con el agua del subsuelo, constituyen actualmente la única fuente de abastecimiento de agua para 500,000 habitantes (INEGI, 2005), utilizando como único tratamiento de potabilización la adición de cloro, a pesar de que múltiples investigaciones (Jiménez y Chávez, 2004) demuestran la presencia de contaminantes no contemplados dentro de la norma mexicana para agua potable NOM-127-SSA1-1994.

En diversos estudios (Cifuentes *et al.*, 1997; CONAGUA *et al.*, 1998; Jiménez *et al.*, 1997, 1999 y 2012; CEPIS *et al.*, 2002), se reporta que la zona de irrigación actúa como un sistema de filtración natural. Esta recarga no intencional no representa aún una situación grave debido a que durante el recorrido, en los canales y a través del suelo, gran parte de los contaminantes presentes en el agua residual son removidos o transformados. Sin embargo, existe el riesgo asociado a que la capacidad natural de remoción de los compuestos se vea modificada en el futuro.

Los estudios realizados sobre Sistemas de Tratamiento Suelo-Acuífero planeados (SAT, por sus siglas en inglés) se han llevado a cabo en plazos cortos, por lo que se desconoce si las eficiencias de remoción de ciertos contaminantes cambian y si

esto tendrá algún efecto en la calidad del agua del sistema en periodos mayores a 10 años (Mansell, *et al.*, 2004).

Debido a la similaridad que existe entre un sistema de filtración natural y los SAT, es preciso determinar si la calidad del agua de los acuíferos y fuentes de abastecimiento, como los manantiales, pudiese modificarse con el paso del tiempo, y si esto pondría en riesgo la salud de la población que se abastece de esta agua, principalmente por contaminantes microbiológicos y contaminantes emergentes<sup>1</sup>. La presencia de estos últimos en el suministro de agua genera un riesgo mayor debido a que sus efectos en la salud son poco conocidos; no existe normatividad que regule su descarga, además de la falta de evidencia documental de su interacción con el suelo de la región.

De acuerdo con la literatura (Gibson *et al.*, 2007; Jiménez *et al.*, 2007, 2011, 2012), se ha identificado la presencia, en concentraciones de ng/L, de diversos contaminantes orgánicos emergentes en el agua residual proveniente de la Ciudad de México, así como en manantiales y acuíferos del Valle de Tula; de los cuales, algunos están clasificados como disruptores endocrinos<sup>2</sup>. La presencia de estos contaminantes en las fuentes de abastecimiento indica que los fenómenos que actúan en el suelo no remueven la contaminación por completo, además que se desconoce si su capacidad de remoción ha variado con el paso del tiempo.

Es evidente que las características de los suelos del Valle de Tula han cambiado debido al empleo de agua residual en riego agrícola, ya que de ser suelos áridos, han pasado a ser suelos altamente productivos con elevados contenidos de materia orgánica y nutrientes. Por consiguiente, es adecuado suponer que estos suelos no conservan las mismas características de filtro amortiguador, que presentaban hace

---

<sup>1</sup> Definidos como cualquier microorganismo o químico sintético o natural presente en el ambiente, que no son comúnmente monitoreados, pero tienen el potencial, al estar en el ambiente, de causar efectos adversos ecológicos y a la salud humana, conocidos o sospechosos (Barceló y Petrovic, 2008).

<sup>2</sup> Compuestos químicos que pueden perturbar el desarrollo del sistema endocrino o los órganos que responden a las señales endocrinas en los organismos (Roberts, *et al.*, 2006).

un siglo. Debido a esto, es importante investigar en las condiciones actuales del sitio el comportamiento que presentan los contaminantes al ser infiltrados en los suelos del Valle de Tula, el destino de los mismos, así como el principal mecanismo que interviene en su remoción.

De acuerdo con Carballa *et al.*, (2007), entre los procesos que interfieren durante el transporte y transformación de contaminantes destacan adsorción, biodegradación y fotólisis, siendo el primero el que afecta en mayor grado el transporte de los compuestos. Esto hace imperativo conocer este proceso como principal mecanismo de remoción de contaminantes de interés que podrían representar un riesgo para la salud de los habitantes de la región.

Basado en lo anterior, en este estudio se analizó la adsorción en suelos en columnas empacadas de los contaminantes emergentes (nonilfenoles, triclosán, ibuprofeno, naproxeno y diclofenaco) encontrados en concentraciones significativas en el agua residual (a la salida de uno de los emisores) que se emplea para riego. El estudio de adsorción consistió en determinar el efecto que el contenido de la materia orgánica y arcilla del suelo tiene sobre la remoción de los contaminantes, ya que de acuerdo con Yu *et al.*, (2009), éstos son los parámetros del suelo que más influyen en la adsorción.

La presente tesis, se compone de nueve apartados: Introducción. En la sección dos y tres se presentan la hipótesis y los objetivos planteados. En la cuarta sección se encuentra la revisión bibliográfica, donde se identifican los cambios que ha sufrido el Valle de Tula debido al riego con agua residual, entre los que destaca, la calidad de los suelos. Del mismo modo, se puntualizan las investigaciones sobre adsorción de contaminantes orgánicos y los factores que la afectan. La sección cinco presenta la metodología seguida para determinar las constantes de adsorción de los diferentes compuestos bajo estudio en las columnas de suelo, los factores que se consideraron y la metodología utilizada para determinar los compuestos orgánicos emergentes en medios líquidos y sólidos. La sección seis presenta los resultados generados de la investigación, manifestando la importancia que tiene el contenido de materia

orgánica y arcilla en el suelo para favorecer la adsorción de los compuestos orgánicos así como la discusión de los resultados obtenidos. En la sección siete se presentan las conclusiones a las que se llegó con esta investigación. Por último, en la sección ocho se presentan las referencias consultadas. De manera adicional, se presentan tres anexos, en el primero de ellos se muestra un resumen de los estudios de adsorción en columnas para diferentes contaminantes, el segundo compila las técnicas implementadas para la caracterización de los suelos de acuerdo a la NOM-021-SEMARNAT-2000; y en el tercero se encuentra el análisis estadístico crudo de los resultados obtenidos.



## 2 Hipótesis

La Materia Orgánica y Arcilla como componentes del suelo poseen características químicas con capacidad de adsorber/sorber moléculas apolares y polares presentes comúnmente en el agua residual, por lo que se espera que los suelos presenten una alta retención de Contaminantes Emergentes y por ende una baja concentración de ellos migre a los lixiviados.

## 3 Objetivos

### 3.1 General

Evaluar la capacidad de amortiguamiento que poseen los suelos agrícolas del valle de Tula regados con agua residual que contienen contaminantes emergentes. Mediante experimentos en columnas empacadas de suelo estéril alimentadas con agua dopada.

### 3.2 Particulares

- Conocer las características de los horizontes de dos perfiles de suelo para seleccionar los suelos a utilizar en las columnas de experimentación.
- Determinar si el suelo tiene la capacidad de retener los compuestos nonilfenoles, triclosán, ibuprofeno, naproxeno, y diclofenaco, a través de su sistema de amortiguamiento (contenidos de arcilla y materia orgánica), simulando en laboratorio el evento de riego.
- Llevar a cabo los experimentos en columnas de suelo esterilizados para descartar como proceso de remoción la biodegradación de los compuestos y evaluar la capacidad de amortiguamiento de los suelos por procesos de adsorción/sorción a la Materia Orgánica y Arcillas del suelo.

- Determinar la concentración de los contaminantes a evaluar en los suelos seleccionados antes y después de la experimentación y corroborar la adsorción de los contaminantes emergentes mediante el balance de masas.
- Determinar el efecto del contenido de materia orgánica y arcilla sobre el proceso de adsorción del nonilfenoles, triclosán, ibuprofeno, naproxeno y diclofenaco, en suelo Feozem.
- Establecer la constantes de adsorción de los suelos estudiados.

## 4 Antecedentes

### 4.1 Problemática del Valle de Tula

El Distrito de Riego 03 conocido como Valle de Tula, con una superficie de 52,000 ha (CONAGUA, 2005) de suelos pobres en materia orgánica y nutrimentos, con clima semiárido (Jiménez y Chávez, 2001), ha sido irrigado con aguas residuales provenientes de la Ciudad de México por más de 100 años. Esta práctica contribuyó al aumento en el contenido de materia orgánica del suelo y al incremento del nivel freático local, ya que gran parte del agua se infiltra provocando el surgimiento de diversos manantiales que son utilizados como fuentes de abastecimiento de agua potable para la población local (Jiménez y Chávez, 2004).

El riego con agua residual modificó las características físico-químicas del suelo añadiendo nitrógeno, fósforo y materia orgánica lo que favoreció el incremento de la productividad entre un 71 y 150 % (Jiménez, *et al.*, 1999). En contraparte se han identificado problemas asociados a la contaminación del suelo y agua (Downs, *et al.*, 1999) que propician problemas de salud humana, ya que se ha observado un aumento en la tasa de mortandad de niños en la zona debido a enfermedades gastrointestinales, el problema de salud más notable relacionado a estas prácticas de riego (Landa, *et al.*, 1997; Jiménez, *et al.*, 1999).

De acuerdo con Jiménez y Chávez (2004) y Murillo *et al.*, (2006) el suelo actúa como un sistema de filtración natural, en los que se involucran los procesos de adsorción/sorción, desorción, absorción, fotólisis, biodegradación e intercambio iónico. En conjunto o de manera separada, estos procesos permiten que los contaminantes orgánicos comúnmente medidos, como DBO, sean removidos del agua residual, lo que mejora su calidad, llegando a remociones que se asemejan a las obtenidas en un tratamiento secundario de agua residual (Jiménez y Chávez, 2004).

De entre todos los contaminantes estudiados, los denominados contaminantes emergentes representan una preocupación reciente debido a que se ha identificado su presencia en el agua residual con que se riega el valle y se desconoce si pueden o no ser removidos por el proceso mencionado de filtración natural. De acuerdo con Siemens, *et al.*, (2008) la principal vía de entrada de esta clase de compuestos al ambiente es el agua residual, por lo que su presencia en el agua de los manantiales indica que su origen es el agua residual infiltrada. Por ende, dado que en el Valle de Tula los manantiales son la fuente de agua potable, podrían existir riesgos a la salud, debido a que se desconocen los efectos de la ingesta crónica de estos contaminantes.

De acuerdo con Siemens, *et al.*, (2007) la movilidad, degradación y efectos de los compuestos que ingresan al suelo se encuentran fuertemente afectados por procesos adsorbentes. Los compuestos orgánicos de naturaleza básica ó ácida pueden ser o no adsorbidos por las arcillas, que dependen del pH del suelo. Por su parte Herre, *et al.*, 2004 relacionaron el aumento de la concentración de sales solubles, sustancias tensoactivas y metales pesados en los suelos, con la adsorción de estos a la fracción orgánica del suelo, la cual ha aumentado su concentración con el paso del tiempo.

Por otro lado, Jiménez y Chávez en el 2004 identificaron más de 60 compuestos en concentraciones de ng/L en el agua de un manantial denominado “Cerro Colorado”, que suministra agua a 72,500 personas en el Valle de Tula, Hidalgo. Algunos de los cuales pertenecen al grupo de los Contaminantes Emergentes (CE's). Su presencia en el manantial sugiere que el suelo del Valle de Tula no tuvo la capacidad de removerlos en su totalidad.

En 2007, Gibson, *et al.*, reportaron la concentración de diversos CE's encontradas en drenaje (Emisor Central) y algunas fuentes de abastecimiento de la zona (Manantial Cerro Colorado), estas concentraciones se presentan en la Tabla 4.1. A partir de ésta, se determina una remoción mayor al 99% de los CE's, subrayando el papel que juega el suelo en la remoción y que quizá pueda verse afectada por el contenido de

materia orgánica y arcilla presente en el suelo (Lei, et al, 2006, Jacobsen, et al., 2004).

Entre los contaminantes reportados en la Tabla 4.1 destacan los compuestos nonilfenoles, triclosán, ibuprofeno, naproxeno, y diclofenaco, utilizados comúnmente en México.

**Tabla 4.1 Concentraciones de contaminantes emergentes presentes en el agua residual, manantiales, pozos y norias del Valle de Tula.**

Contaminante emergente	Concentraciones ng/L				Tipo de contaminante emergente
	Agua Residual	Manantiales	Pozos	Norias	
Nonilfenoles	1,989-39,326 <sup>a,b,c</sup>	<LDD-67 <sup>a,b,c</sup>	<LDD <sup>c</sup>	<LDD <sup>c</sup>	Disruptor endocrino
Triclosán	84-1,032 <sup>a,b,c</sup>	<LDD-23 <sup>a,b,c</sup>	<LDD-4.9 <sup>c</sup>	<LDD <sup>c</sup>	PPCP
Ibuprofeno	742-1,406 <sup>a,b,c</sup>	<LDD-0.45 <sup>a,b,c</sup>	<LDD-0.44 <sup>c</sup>	<LDD-0.48 <sup>c</sup>	Fármaco
Naproxeno	7,267-13,589 <sup>a,b,c</sup>	<LDD-7.9 <sup>a,b,c</sup>	<LDD-9.9 <sup>c</sup>	<LDD-3.1 <sup>c</sup>	Fármaco
Diclofenaco	2,052-4,824	<LDD-3.8 <sup>a,b,c</sup>	<LDD <sup>c</sup>	<LDD <sup>c</sup>	Fármaco

<sup>a</sup> Gibson, et al., 2007, <sup>b</sup> Gibson, et al., 2010, <sup>c</sup> Chávez, et al., 2011

LDD: Límite de detección

De acuerdo con Siemens, et al., (2008) el consumo per cápita de los compuestos bajo estudio es de 0.40 g para Ibuprofeno, 0.10 g para el diclofenaco y 0.08 g del naproxeno. Estos tres fármacos, determinados en los manantiales de la zona del Valle de Tula y de alto consumo en la ciudad de México, pertenecen a la clase terapéutica NSAIDs son la cuarta clase de fármacos más vendidos y utilizados en el mundo, con ventas anuales reportadas de 10.9 millones de dólares (5% de las ventas de fármacos).

La presencia de naproxeno, ibuprofeno y diclofenaco en el agua residual también se asocia con problemas de contaminación en todo el mundo, por lo que pueden ser considerados como compuestos representativos de los contaminantes emergentes.

## 4.2 Sistemas de Tratamiento Suelo-Acuífero

Los Sistemas de Tratamiento Suelo Acuífero, consisten en un número de procesos que colectivamente mejoran la calidad del agua durante la filtración del agua

residual a través de la zona insaturada y el subsecuente almacenamiento/transporte en el acuífero bajo; presumiblemente, este tipo de sistema es similar al que se presenta de manera natural en el Valle de Tula (Quanrud, *et al.*, 2003), aunque de una manera incidental y que por ende no es regulado en ninguna forma, por lo cual es considerado como un sistema de filtración natural. El sistema presenta una importante remoción de parámetros indicadores de contaminación como se muestra en la Tabla 4.2, en la que se compara la calidad del efluente de un SAT controlado y el sistema de filtración natural del Valle de Tula.

**Tabla 4.2 Comparación de calidad en el efluente de un SAT controlado y Sistema de Filtración natural del Valle de Tula**

Parámetro mg/L (menos los indicados)	SAT Controlado <sup>a</sup>	Sistema de filtración natural (Valle de Tula) <sup>b</sup>
DBO <sub>5</sub>	5	1-5
SST	2	ND - 12
Nitrógeno Amoniacal	0.5	ND - 4.5
N Total	10	ND - 7
P Total	1	ND - < 0.5
Coliformes Fecales (#/100 mL)	10	0-330

<sup>a</sup> Valores esperados de acuerdo con US EPA 2006, percolación de un efluente primario o secundario a través de 4.5m de suelos insaturados

<sup>b</sup> Valores medidos en tres sitios del Valle de Tula, Jiménez y Chávez, 2004

Tomando como base los procesos más representativos dentro de los SAT (adsorción, absorción, procesos de óxido-reducción, hidrólisis, fotólisis y la biodegradación; Drewes *et al.*, 2003). La similitud de estos sistemas con la filtración natural se considera que la adsorción es uno de los procesos de mayor importancia, quizá el más importante dentro de estos sistemas y es responsable de controlar la remoción de compuestos contenidos en el agua residual e influye en la velocidad de degradación de otros procesos como la biodegradación y la fotólisis (Bekbolet, *et al.*, 1999; Mansell, *et al.*, 2004 y Solis *et al.*, 2005). Por este motivo, en el siguiente apartado dicho proceso es abordado.

#### 4.2.1 Adsorción

Proceso de transporte o transferencia de masa que influye en el movimiento de los contaminantes en sistemas naturales. Con referencia a un contaminante, ésta se

define como su transferencia desde la fase acuosa a la fase sólida, teniendo una alta dependencia en la concentración del soluto (contaminante) en la fase acuosa y las características fisicoquímicas de los sólidos.

En la adsorción se involucran una serie de mecanismos, que están influenciados por las condiciones ambientales del suelo como el potencial redox, pH, temperatura y presencia de agentes complejantes, que son determinantes en la eficiencia de remoción de los contaminantes (Carballa, *et al.*, 2007).

La adsorción en la fase final tiende a llegar a un equilibrio con la interface sólido-líquido. El proceso de adsorción continuará hasta que el sistema alcanza la velocidad o tasa de transporte a la cual el equilibrio es alcanzado (Aboul-Kassim y Simoneit, 2001). En los suelos naturales se requieren tiempos que van desde días a meses para llegar a un equilibrio aparente. Pignatello (1998) y Pignatello y Xing (1997), determinaron que alcanzar el equilibrio de adsorción en sólidos y sedimentos puede alcanzarse en algunos días o años. Se debe considerar que los compuestos que han sido removidos vía adsorción tienen potencial de ser removilizados (desorbidos).

### 4.3 Estudios de adsorción de compuestos orgánicos

La adsorción de los compuestos orgánicos en ocasiones se conceptualiza como un proceso de partición entre la fase acuosa y la fase sólida. La adsorción de los compuestos a la fase sólida es principalmente manejada por interacciones de Van der Waals, protón o electrón donador-aceptor, y genera un incremento en la entropía total del sistema (Siemens, *et al.*, 2008).

Rüetschi en el 2000 identificó a la adsorción y la biodegradación como los procesos que más influyen en la remoción de compuestos orgánicos en suelos. Por otra parte, Mansell *et al.*, (2004) reportó que la adsorción en los medios porosos de la matriz, es el mecanismo de remoción dominante para los compuestos emergentes en un SAT, adicionalmente, considera que la atenuación natural ocurre por debajo del

límite de detección si se presenta bioactividad. Por su lado, Thielel-Bruhn (2003) observó que la movilidad, degradación y efectos de algunas sustancias farmacéuticas activas al penetrar al suelo son afectados por los procesos adsorptivos.

El transporte de los contaminantes orgánicos en el suelo está determinado por diferentes factores, como son los relacionados al contaminante; polaridad, coeficientes de adsorción, partición y disociación; y los relacionados a las propiedades del suelo, entre las que se encuentran el contenido de materia orgánica, el contenido de arcillas y el pH. A continuación, dichos factores son analizados (Nelson, *et al.*, 2000).

### **4.3.1 Características relacionadas a los compuestos**

#### **4.3.1.1 Polaridad**

Los compuestos orgánicos se identifican como polares o no polares (hidrofílicos o hidrofóbicos) (McCathy, *et al.*, 2000; Lee, *et al.*, 2002; Goss y Shwarzenbach, 2001). Lee, *et al.*, (2002) determinaron una relación entre la polaridad de los contaminantes y el grado de adsorción a las matrices sólidas, la cual es directamente proporcional a la hidrofobicidad del contaminante, lo que la convierte en un factor relevante en la adsorción.

La adsorción de compuestos orgánicos hidrofóbicos como son los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH's), bifenilos policlorados (PCB's) e insecticidas han sido estudiados profundamente a lo largo de los años determinando que su adsorción a los sólidos naturales (suelos, sedimentos, acuíferos y materiales de acuitardos) se presentan a un pH neutral en fracciones lipídicas sobre la materia orgánica. Este fenómeno presenta un carácter bifásico, que inicialmente consiste en una rápida velocidad de adsorción inicial y seguida por una aproximación a un equilibrio con una velocidad de adsorción muy baja aparentemente constante (Huang y Weber, 1998).



En el caso de los grupos polares o iónicos, como son los fármacos, no hay una clara relación con las características de adsorción en soluciones acuosas. Aunque se predigan sus características, durante los estudios se han encontrado comportamientos que tienen al menos un orden de magnitud de diferencia (Terness, *et al.*, 2004). Para las sustancias polares se ha observado que el pH del medio puede cambiar los valores del coeficiente de adsorción cuando se presentan condiciones ácidas.

#### **4.3.1.2 Coeficientes de Partición Octanol-Agua ( $K_{ow}$ )**

Carballa, *et al.*, (2007) mencionan que diferentes estudios se han realizado para determinar la afinidad de una sustancia dada a los sólidos y los cuales se basan en el coeficiente de partición octanol agua ( $K_{ow}$ ), el cual determina la hidrofobicidad de los compuestos, e indica que a mayores valores de  $K_{ow}$  el compuesto es más hidrofóbico y presenta una mayor tendencia a ser retenido en la Materia Orgánica del suelo.

Por otra parte, Nakada, *et al.*, (2007) mencionan que los compuestos con un  $K_{ow} > 3$  pueden ser removidos hasta en un 80% por adsorción en medios porosos aunque los valores de remoción fueron variables y no consistentes. Concluyendo que la hidrofobicidad es un factor importante en la adsorción.

En el caso de los fármacos que presentan  $K_{ow}$  bajos, estudios recientes revelaron desviaciones significativas de los valores de  $K_{ow}$ , las cuales se pueden explicar por el hecho que los fármacos contienen grupos funcionales polares que pueden interactuar con los iones carboxiló y oxidrilo fenólicos de la materia orgánica o con minerales, por lo que es importante considerar las propiedades y la polaridad de los grupos funcionales de las moléculas de los contaminantes (Yamamoto, *et al.*, 2009).

#### 4.3.1.3 Coeficiente de Adsorción ( $K_d$ )

El coeficiente de adsorción ( $K_d$ ) es utilizado para evaluar el transporte de una sustancia a través de un sistema de adsorción. Las tasas de transporte pueden ser razonablemente estimadas al utilizarlo (Carballa, *et al.*, 2007). En el caso de los fármacos, se ha encontrado que presentan altos  $K_d$  a pesar de que sus  $K_{ow}$  son extremadamente bajos. Esto presumiblemente se debe a que presentan interacciones electrostáticas específicas relevantes, las cuales no son consideradas en el cálculo del  $K_{ow}$ .

Para las sustancias hidrofóbicas, el  $K_d$  puede ser calculado por diversos métodos numéricos; mientras que para el cálculo del  $K_d$  de sustancias no polares, como los fármacos, Ternes, *et al.*, (2004), recomiendan que éste debe ser determinado en experimentos en lotes, los cuales se realizan bajo condiciones ambientales específicas y son más cercanos a la realidad. Estos coeficientes de partición de compuestos polares son en su mayoría fuertemente dependientes del pH de la solución del suelo.

#### 4.3.1.4 Coeficiente de disociación $pK_a$

La disminución de la adsorción de los compuestos orgánicos en los suelos se encuentra directamente relacionado con su  $pK_a$  (McCathy, *et al.*, 2000). De acuerdo con Lorphensri, *et al.*, (2006); éste indica la fracción de sus formas protonadas y deprotonadas que existen a un pH determinado. Esta disociación se presenta cuando el pH es mayor al  $pK_a$ , y es en este punto cuando la adsorción de los compuestos dependerá principalmente de la atracción que el adsorbato ejerce sobre los iones en que se han disociado los compuestos (Scheytt, *et al.*, 2005; Rodríguez, 2004).

## 4.3.2 Características relacionadas a los suelos

### 4.3.2.1 Materia Orgánica (MO)

Yu, *et al.*, (2008) sostienen que el contenido de carbono orgánico presente en los suelos es crucial para la adsorción, debido a que en suelos con pobres contenidos de MO (0.61 %) se presentó una baja adsorción de compuestos orgánicos. Así mismo, determinaron que el paso por el SAT solo fue capaz de atenuar un subconjunto de compuestos emergentes polares. Para suelos con contenidos de materia orgánica mayor al 5 % la movilidad de los compuestos se vio relacionado con el contenido total de la misma, ya que la naturaleza presenta una mínima influencia sobre los procesos de adsorción y la proporción de la materia orgánica soluble en un suelo es generalmente muy baja.

Por su lado Amiri, *et al.*, (2005) y Cornelissen, *et al.*, (2005) reportaron que las diferencias en el contenido de materia orgánica a lo largo de los horizontes del suelo alteran la facilidad de transportar los contaminantes orgánicos debido a que éstos forman complejos con la MO, se rompen y se re-adsorben en los suelos. Mientras tanto Pu y Cutright (2006), sugieren que la capacidad de adsorción de contaminantes orgánicos en el suelo se encuentra determinada por la calidad y tipo de MO presente en él.

La naturaleza de la interacción con la MO depende de factores como son el peso molecular y la polaridad del compuesto. Una molécula más polar tiende a moverse hacia superficies cargadas, incrementando los enlaces por interacciones de Van der Waals. Las superficies de la materia orgánica tienden a estar cargadas negativamente en su mayoría, debido a que los puentes iónicos asociados con cargas positivas deslocalizadas aparentemente son el mecanismo más favorable de enlace a los componentes del suelo (Spark y Swift, 2002).

Las relaciones comúnmente utilizadas de  $K_d/CO$  (Carbono Orgánico) son malos indicadores debido a que hay fracciones de la materia orgánica inaccesible y algunos suelos tienen una baja proporción de materia orgánica no reactiva. Esta variación se

asocia a la naturaleza de los minerales a los que se encuentra absorbida y a las condiciones químicas (pH, concentración, polaridad) de la solución cuando la adsorción ya ocurrió (Carballa, et al., 2007). En la Tabla 4.3 se resumen algunos estudios más sobre adsorción de compuestos orgánicos en materia orgánica.

**Tabla 4.3 Estudios de adsorción en suelos relacionados con la materia orgánica**

Autor	Estudio
Chiou, et al., 1983	Determinó que no hay efectos competitivos entre los compuestos. La partición a la materia orgánica del suelo es el proceso más importante de adsorción a los suelos para los compuestos orgánicos no iónicos.
Xing y Pignatello, 1996	Estudiaron dos suelos con distintos contenidos de MO (3 % suelo franco-arenoso y suelo turboso 93%), las concentraciones adsorbidas variaron de 3 a 5 órdenes de magnitud, presentándose la mayor adsorción en los suelos con contenido alto de materia orgánica.
Xing, 1997	Estudió la influencia de la polaridad efectiva y aromaticidad de la MO del suelo. Encontrando que la calidad de la MO afecta la adsorción del naftaleno. La MO disuelta mineralizada presentó una gran afinidad al naftaleno, mientras la encontrada en suelo joven no fue tan alta. En el caso de la aromaticidad de los compuestos orgánicos (adsorbatos), ésta aumenta la adsorción y decrece la polaridad del compuesto.
Gao, et al., 1998	Relacionó la hidrofobicidad de compuestos orgánicos con su grado de adsorción sobre suelos, encontrando que ésta fue mayor y más rápida, a mayores valores de hidrofobicidad, $K_{ow}$ altos, baja solubilidad y contenidos de materia orgánica mayor.
Cox, et al., 2000	Correlacionó la presencia de ácidos húmicos presentes en la MO disuelta con la adsorción de simazina y 2,4-D. En suelos con mayor presencia de ácidos húmicos se obtuvo una mayor adsorción de ambos compuestos.
Spark y Swift, 2002	Establecieron que el factor que afecta en mayor medida la adsorción de los pesticidas es la MO en estado sólido.

#### 4.3.2.2 Contenido de Arcillas

De acuerdo con Spark y Swift (2002) la cantidad y naturaleza de las fracciones de suelo de menores tamaños de partícula contribuyen a aumentar el área superficial,

por lo que controlan las características adsorptivas de la fracción inorgánica del suelo. Estas cargas superficiales son predominantemente negativas.

Estudios previos realizados por Jefferys (1952) y Pinck, *et al.*, (1961) revelan que los antibióticos básicos, los cuales son catiónicos al pH del suelo, son fuertemente adsorbidos por las arcillas minerales y suelos, mientras que los antibióticos ácidos, sustancias aniónicas, son apenas adsorbidas débilmente por las mismas.

Xu, *et al.*, (2009) encontraron que en los suelos la adsorción de un ácido orgánico (fármacos) depende del contenido de arcillas y no del contenido de MO. Por su parte, Yu, *et al.*, (2003) y Dudal, (2003) confirmaron estas observaciones

Pu y Cutright (2006) mencionan que la presencia de arcillas minerales en suelo impacta la velocidad a la cual la MO puede adsorber los contaminantes, ya que ésta puede permanecer atrapada en las hojas interlaminares de algunas arcillas como la esméctica, la cual bloquea los sitios activos de enlace. Así mismo, facilita un cambio conformacional a la estructura de la MO por alterar su carga superficial. Los mismos autores reportan una mayor adsorción de los compuestos orgánicos en arcillas expansivas que en aquellas que no poseen esta cualidad. Por lo tanto sugieren que la adsorción de los compuestos orgánicos a las arcillas va a estar determinada por el tipo de arcilla y la cantidad presente en el suelo. Algunos otros estudios relacionados al efecto de adsorción de compuestos orgánicos en suelos arcillosos se resumen en la Tabla 4.4.

**Tabla 4.4 Estudios de adsorción de compuestos orgánicos sobre arcillas**

Autor	Estudio
Ghosh y Keinath, 1994	Determinó que las arcillas minerales expandibles tipo esméctica tienen un impacto significativo en la partición de los compuestos orgánicos.
Gao, <i>et al.</i> , 1998	Determinó que la fracción arcillosa del suelo puede retener por más tiempo una cantidad mayor de MO, mejorando la adsorción de los compuestos orgánicos.
Spark y Swift, 2002	Encontraron que la presencia de arcillas en el suelo tenía una contribución significativa en el proceso de adsorción de pesticidas.

### 4.3.2.3 Potencial de Hidrógeno (pH)

Kan y Tomson (1990) estudiaron el efecto del pH en el transporte y adsorción de los contaminantes en los acuíferos saturados. Registraron una menor adsorción en relación con el aumento del pH, relacionado con la superficie de carga de los materiales húmicos. En efecto, el incremento de la carga hace a los materiales húmicos más hidrofílicos, por lo tanto, reducen la afinidad de adsorción para solutos hidrofóbicos. Sin embargo, mientras los compuestos permanezcan a un pH neutral del suelo, estarán cargados positivamente, lo que favorecerá su asociación con las arcillas minerales y/o materia orgánica (Jefferys 1952, Pinck *et al.*, 1961, Boxall 2002; Thiele-Bruhn, *et al.*, 2004).

En el caso de los compuestos ácidos o polares, la presencia de pH's mayores a su pKa permitirá la disociación de éstos, esperándose una adsorción de moderada a alta en la matriz de suelo. Su ionización bajo condiciones alcalinas a neutras influye su solubilidad y adsorción a matrices sólidas (Düring, *et al.*, 2002, Yamamoto, *et al.*, 2009), por lo tanto, se puede encontrar una mayor adsorción de contaminantes a un pH relativamente neutro.

Kibbey, *et al.*, (2007) confirmaron que la adsorción al suelo de compuestos orgánicos en ocasiones son controlados por interacciones con grupos funcionales específicos por especiaciones complicadas dependientes del pH, como lo observado con los ácidos orgánicos, donde, su adsorción, dependerá del pH del suelo, regularmente se encontrarán presentes en sus formas neutras y disociadas las cuales presentan una mayor tendencia a adsorberse a la materia orgánica del suelo con sus formas más polares (Xu *et al.*, 2009)

## 4.4 Contaminantes emergentes

En los últimos años, debido a la presencia de métodos de análisis más sensibles, se ha podido identificar la presencia de contaminantes en los cuerpos de agua y suelos

denominados *contaminantes emergentes* (CE) (Barceló, 2008), también llamados *micro contaminantes orgánicos*. Están definidos como contaminantes regularmente no incluidos en los programas de monitoreo rutinario, encontrados a bajas concentraciones y candidatos a futuras regulaciones, debido a que pueden poseer efectos potenciales a la salud y percepción pública. Por ahora no hay muchos datos de monitoreo que muestren su presencia en diversas matrices ambientales (Barceló y Petrovic, 2000) sin embargo, la tendencia por determinarlos es creciente (Gibson, 2007).

Los compuestos emergentes se encuentran en las líneas de investigación prioritarias de los principales organismos dedicados a la protección de la salud pública y ambiental, entre ellas Organización Mundial de la Salud (OMS), la Agencia para la Protección del Ambiente (EPA) y la Comisión Europea (Barceló y Petrovic, 2000).

Algunos de estos contaminantes se caracterizan por ser esteroides, medicamentos, repelentes de insectos, detergentes, desinfectantes, retardantes de flama, plásticos (PHD, PVC, PET), antibióticos, insecticidas, hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs), hormonas reproductivas, cafeína, triclosán, antioxidantes, fragancias y solventes; así como metabolitos de cualquiera de estas sustancias. Muchos son productos químicos de uso cotidiano (Murillo, *et al.*, 2012).

Su elevada producción y consumo (Tabla 4.5) es una razón más de interés, debido a que se introducen al ambiente cada vez con mayor frecuencia, por lo que no necesitan ser persistentes para ocasionar efectos negativos (Petrovic, *et al.*, 2003). Algunos estudios afirman que este tipo de contaminantes en bajas concentraciones tienen efectos tóxicos en la fauna y migran a los acuíferos (Nagase, *et al.*, 2006). Por el momento, el impacto al ambiente no se ha valorado, ya que hasta ahora se ha estudiado principalmente la presencia en plantas de tratamiento de aguas residuales, acuíferos, y cuerpos de agua superficiales, así como las fuentes de emisión de algunos grupos de estos contaminantes.

Tabla 4.5 Producción de compuestos industrializados bajo estudio

Compuesto	Producción	Uso
<b>Alquillfenoles Etoxilados</b> (precursores de nonilfenoles)	700,000 Toneladas al año <sup>a</sup>	Industria, comercio, hogares en diversos artículos, plastificante, demulsificadores y solubilizantes.
<b>Triclosán</b>	10-1,000 Toneladas al año en Europa <sup>c</sup>	En productos de cuidado personal, juguetes y textiles como bactericida
<b>Drogas Anti-Inflamatorias No-Esteroideas (NSAID's)</b> (Clase terapéutica conformada principalmente de naproxeno, ibuprofeno y diclofenaco).	10.9 Billones de dólares <sup>b</sup> (Diclofenaco: 940 toneladas consumidas anualmente <sup>d</sup> )	Fármacos utilizados para desinflamar y disminuir el dolor en los humanos.

<sup>a</sup>Jonkers, et al., 2005 <sup>b</sup>OMS, 2004 <sup>c</sup>SCCS, 2010 <sup>d</sup>Zhang, et al., 2008

Como se observa en la Tabla 4.5, debido a la alta producción de estos compuestos y la diversidad de su uso es difícil encontrar datos precisos sobre su producción y consumo.

En la actualidad, se reconocen diversos grupos de CE que tienen particular relevancia (Barceló y Petrovic, 2000), entre los que destacan: a) *hormonas y otros compuestos disruptores endocrinos*, b) *fármacos y productos de cuidado personal*, c) retardantes de llama bromados, d) subproductos de la desinfección, e) organometales, f) retardantes de flama organofosfatados y plastificantes, g) cloroalcanos, h) plaguicidas polares, i) compuestos perfluorados, j) drogas de abuso y k) los metabolitos y/o productos de degradación de las clases de sustancias anteriores.

Se sabe que una gran cantidad de ellos generan disrupción endocrina, lo que implica que su exposición dé lugar a alteraciones en el crecimiento, desarrollo, reproducción y comportamiento de los organismos (USEPA, 2007), por lo que este grupo de compuestos ha tomado gran relevancia debido a las afectaciones que pueden producir.

Los fármacos y productos de cuidado personal (PCP's, por sus siglas en inglés) son diseñados para ser biológicamente activos, por lo tanto, la amplia detección de estos compuestos en los efluentes y en el ambiente ha generado preocupación sobre su



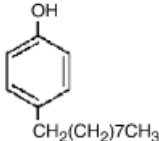
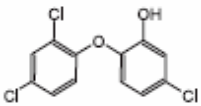
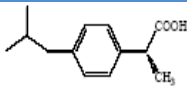
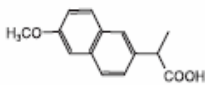
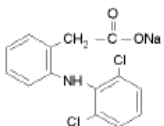
potencial impacto sobre el ecosistema y la salud humana (Zhao, *et al.*, 2008; y Veldhoen, *et al.*, 2006).

Ternes en 2001 reportó la presencia de al menos un fármaco o un metabolito primario en el 15 % de 233 muestras de agua subterránea caracterizadas. Los análisis realizados en corrientes por Kolpin *et al.*, (2004) indican una presencia mayor de fármacos en agua superficial como resultado de las descargas urbanas a corrientes y ríos. También se reporta una concentración mayor de compuestos durante el periodo de estiaje. Lo que sugiere que la mayor cantidad de fármacos encontrados en las muestras de agua se origina por descargas municipales.

La presencia de los fármacos, PCP's y compuestos disruptores endocrinos (EDC's, por sus siglas en inglés) se atribuye a que no son completamente adsorbidos por el cuerpo y son excretados en el agua residual, llegan al drenaje municipal, y de ahí a las plantas de tratamiento, donde sólo una fracción se remueve por tratamiento convencional, llegando así a corrientes superficiales o subterráneas (Carballa, *et al.*, 2004). Aunado a esto, las heces de animales contienen antibióticos, hormonas y esteroides que corren y se infiltran en la superficie del suelo, llegando a las aguas subterráneas, o adsorbiéndose en la materia orgánica del suelo (Caughton y Ternes, 1999; Carballa, *et al.*, 2004), sin embargo, la concentración en el ambiente de la mayoría de ellos se desconoce.

En la Tabla 4.6 se mencionan los cinco compuestos de estudio en esta investigación, así como sus principales características adsorptivas. De los cuales su presencia ha sido reportada en múltiples regiones del mundo (Düring, *et al.*, 2002; Ternes, *et al.*, 2002, Fair, *et al.*, 2009, Robberson, *et al.*, 2005, Halling-Sorensen, 1998 y Webb, 2001) y en la zona de estudio (Gibson, *et al.*, 2007). La presencia de estos compuestos en los ecosistemas y en el suministro de agua representa un riesgo a la salud, ya que están identificados como EDC's, fármacos y PCP's (Gibson, *et al.*, 2007).

Tabla 4.6 Características y estructura química de los contaminantes emergentes bajo estudio.

Contaminante emergente	Estructura	Log Kow	pK <sub>a</sub>	Grupo de contaminante
Nonilfenoles		3.28	10.3	Disruptor endocrino
Triclosán		4.48	8.14	Disruptor endocrino y Producto de Cuidado personal
Ibuprofeno		4.0	4.5-5.2	Fármaco
Naproxeno		3.2	4.2	
Diclofenaco		4.5	4.15	

De acuerdo a las características presentadas en la Tabla 4.6 se espera que todos los compuestos abordados durante la investigación puedan ser adsorbidos al suelo durante el estudio limitando la adsorción las características del suelo de estudio que se mencionan a continuación y las condiciones de la experimentación.

La información de interés sobre estos compuestos y los grupos a los que pertenecen se detalla a continuación.

#### 4.4.1 Compuestos Disruptores Endocrinos

La EPA los define como:

“Agentes extraños a un organismo que interfieren con la síntesis, secreción, transporte, enlace, acción o eliminación de las hormonas naturales del cuerpo (responsables del

mantenimiento de la homeostasis<sup>3</sup>, reproducción, desarrollo y/o comportamiento).” (Belgiorno *et al.*, 2007)

Los disruptores endocrinos son encontrados en muchas clases de productos químicos, como son insecticidas, fungicidas, plastificantes (nonilfenoles, bisfenol A), dioxinas, bifenilos clorados, hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH's) y hormonas estrógenicas entre otros. Su presencia ha sido identificada con mayor frecuencia en plantas de tratamiento de aguas residuales que en matrices ambientales (Boyd, *et al.*, 2004).

#### 4.4.1.1 Nonilfenoles

El nonilfenoles es un subproducto de descomposición de alquillfenoles etoxilados. La producción reportada en el 2005 para los isómeros de este compuesto fue de 700,000 toneladas (Jonkers, *et al.*, 2005). Estos compuestos xenobióticos son comúnmente utilizados en la elaboración de aditivos de aceites lubricantes, antioxidantes, productos de limpieza, detergentes, cosméticos, textiles, en procesos industriales; generación de pasta de papel, aditivos de pinturas, látex y fungicidas (Soares, *et al.*, 2008; Matsumura, *et al.*, 2005 y Chen, *et al.*, 2008).

Los nonilfenoles son en realidad un grupo de isómeros muy amplios con diferentes ramificaciones de nonil cadenas, siendo las ramificaciones octifenol e isómeros nonilfenoles las que presentan una mayor actividad estrogénica. Son identificados como compuestos tóxicos que provocan diversos problemas a la salud, uno de los principales es disrupción endocrina (Guang-Guo, *et al.*, 2003). En 2002, Veethak, *et al.*, determinaron que los nonilfenoles eran los compuestos que contribuían en mayor medida a los efectos de disrupción endocrina en el ambiente acuático alemán, y se reconocen como sustancias peligrosas prioritarias en el *Water Framework Directive* (Soares, *et al.*, 2008 y Teurneau, 2004).

---

<sup>3</sup> Entiéndase homeostasis como “Los procesos fisiológicos coordinados que mantienen la mayoría de los estados del organismo (costantes)”. (Aréchiga, 2000)

La presencia en el ambiente de los alquilfenoles como nonilfenoles se ha comprobado desde finales de los 70's, su toxicidad en ecosistemas acuáticos y su potencial efecto como disruptor endocrino fueron observados en varias ocasiones en las últimas dos décadas (Düring, *et al.*, 2002). Estos compuestos pueden ocasionar desarrollo sexual precoz, crecimiento de la frecuencia de infertilidad y desórdenes del sistema reproductivo masculino en humanos; así como generador de respuestas estrogénicas sobre organismos acuáticos, aves y mamíferos.

Los nonilfenoles presentes en el agua residual sólo representan el 25 % de los encontrados en el ambiente, un poco más del 60 % se encuentra en los sedimentos y más del 10 % en suelos, lo que indica que tienen una gran tendencia a adsorberse en fases sólidas. Düring, *et al.*, (2002) reporta su acumulación en el lodo de digestión de los tratamientos anaerobios.

La presencia de los nonilfenoles en los biosólidos propicia que estos sean adsorbidos por las plantas, que al igual que con la MO, estará limitada por la movilidad del compuesto (Düring *et al.*, 2002).

Conocido por ser lipofílico con coeficientes de partición octanol-agua de 3.01-4.48, tiende a asociarse con la materia orgánica de los suelos. Los nonilfenoles se comportan como un ácido débil con un pKa de 10.3, por lo que en condiciones neutras a alcalinas se ioniza, influyendo en su adsorción a matrices sólidas (Düring *et al.*, 2002).

La degradación por deprotonación de los nonilfenoles a pHs altos puede llevarse a cabo en algunos sólidos, la adsorción de sus respectivos subproductos debe ser significativamente más baja como ya se ha mostrado para fenoles clorados. Debido a estas observaciones los parámetros de calidad de suelos que influyen sobre la asociación de los compuestos orgánicos son pH, carbono orgánico y principalmente la concentración del carbono orgánico disuelto (COD), que actúa como un acarreador y solvente para sustancias hidrofóbicas (Düring, *et al.*, 2002).

## 4.4.2 Productos de Cuidado Personal

Los productos de cuidado personal (PCPs) incluyen ingredientes de fragancias, antibacteriales, cosméticos, pastas dentales, champús, desodorantes, suplementos alimenticios, agentes bloqueadores de sol, repelentes de insectos así como sus respectivos metabolitos y productos de transformación (Barceló y Petrovic, 2006).

Los compuestos más estudiados han sido las fragancias y antibacteriales; utilizados en la mayoría de productos de cuidado personal, tienen efectos de disrupción endocrina, se acumulan en tejidos grasos e incluso se han detectado en la leche materna. Estos compuestos aún no han sido regulados, pese a que ya se han observado efectos en animales y se ha encontrado su presencia en el cuerpo humano (Fair *et al.*, 2009, Barceló y Petrovic, 2006).

Debido a que son compuestos utilizados ampliamente en las casas, es fácil encontrarlos en los drenajes a concentraciones altas y llegar así a las plantas de tratamiento. Ternes, *et al.*, (2002) reportan que sólo tratamientos terciarios como el carbón activado granular y la ozonación son capaces de remover los PCP's por debajo de los límites de detección.

### 4.4.2.1 Triclosán

El triclosán (2,4,4'-tricloro-2'-hidroxifenil éter) es un potente agente bacteriano y fungicida. Se incluye en la formulación de cosméticos, jabones, desodorantes, pastas dentales y en algunos productos de consumo como pueden ser plásticos, textiles y juguetes (SCCS, 2010; Veldhoen, *et al.*, 2006 y Allmyr, *et al.*, 2008). El 95% del triclosán se adiciona a los PCP's y descargado en los drenajes residenciales a una razón de 3-5 mg/persona/día (Fair, *et al.*, 2009). La estructura química del triclosán es muy similar a los PCBs (bifenilos policlorados) y PBDEs (éteres difenil polibrominados) (Allmyr, *et al.*, 2008). Se encuentra en el borrador de la EPA *Dioxins Reassessment* (1994) enlistado dentro de los contaminantes que “pueden ser o son sospechosos de ser” precursores de formación de dioxinas y furanos, que son

compuestos altamente tóxicos y bioacumulables (Fair, *et al.*, 2009). Algunas dioxinas pueden ser formadas cuando se fabrica el triclosán y en la incineración de productos que contenían triclosán (Adolfsson-Erici, *et al.*, 2002).

El triclosán es un compuesto lipofílico y fenólico ( $\text{Log } K_{ow}=4.76$  y  $\text{pka} = 8.14$ ) que presenta ionización ácida en el plasma humano ( $\text{pH}=7.5$ ) y en leche ( $\text{pH}=6.5$ ). Debido a que posee un  $K_{ow}$  relativamente alto, se asocia a compuestos orgánicos, se considera hidrofóbico y susceptible a ser adsorbido por la materia particulada (Fair, *et al.*, 2009, Mezcua, *et al.*, 2004 y Adolfsson-Erici, *et al.*, 2002).

En el ambiente se transforma a otras sustancias más tóxicas, por cloración a dibenzo-p-dioxina, mostrado como inhibidor anti androgénico; por biotransformación a metil-triclosán, bioacumulado en tejidos de especies salvajes y en leche materna humana; por metilación biológica y cloración a la forma tóxica de clorofenoles como 2,4-diclorofenol y se fototransforma en dioxinas bajamente clorinadas, como, 2,7/2,8-dibenzodichloro-p-dioxin, a un pH alto y en presencia de materia orgánica (Mezcua, *et al.*, 2004, Veldhoen, *et al.*, 2006 y Adolfsson-Erici, *et al.*, 2002).

En Estados Unidos y en Europa se ha reportado su presencia en más del 50% de las corrientes estudiadas, también se ha detectado en suelos y acuíferos. Se considera un compuesto ubicuo, persistente en aguas urbanas receptoras y fuente permanente de contaminación en el ambiente acuático (Fair *et al.*, 2009).

Las concentraciones de triclosán encontradas en canales varían entre 10 y 98 ng/L, mientras que en plantas de tratamiento de Estados Unidos se reportan concentraciones de 190 ng/L y en los afluentes primarios entre 2800 y 3400 ng/L; observándose una remoción aproximada del contaminante de 95 %, del cual entre el 30 y el 50 % esta adsorbido en los lodos y del 48 al 65 % se pierde por biotransformación y otros mecanismos de remoción (Fair, *et al.*, 2009).

En los macroorganismos la vía de acción se relaciona a su estructura química. Compuesto Órgano Halogenado (COHs), similar a las hormonas tiroideas, interfiere

con la síntesis de hormonas y enzimas metabólicas, perturbando el crecimiento normal y reproducción en la vida salvaje y humana (Fair, *et al.*, 2009). De acuerdo con Kumar, *et al.*, (2008) el triclosán altera las funciones endócrinas en el cuerpo causando complicaciones severas; reducción de la fecundidad, desarrollo fetal anormal, retraso en la aparición de la pubertad, criptorquidia<sup>4</sup>, lactancia anormal, disfunción testicular y varios tipos de cáncer.

El triclosán presenta actividad en muchos tipos de bacterias gram positivas y negativas, por lo que a bajas concentraciones se considera bacteriostático y a altas concentraciones bactericida (Russell, 2004). Posee varias vías de acción en los microorganismos, una de las principales es la disrupción proteica, el enlace a los sitios activos de una proteína de transporte de la enzima reductasa, que es esencial para la síntesis de ácidos grasos (Fair, *et al.*, 2009).

Se ha reportado como sumamente tóxico a ciertos organismos acuáticos como la medaka japonesa, trucha arcoíris, renacuajos y algas, encontrándose bioacumulado en el riñón de los peces (Veldhoen, *et al.*, 2006). Allmyr, *et al.*, (2006) reportaron la presencia del compuesto en delfines, las concentraciones encontradas van desde 0.12 a 0.27 ng/g de peso seco en plasma, esta cantidad fue similar a la encontrada en plasma de sangre humana de individuos no expuestos al compuesto.

El triclosán puede ser adsorbido por la piel, el tracto intestinal y la mucosa de la boca, en seres humanos, la principal fuente de ingesta son las pastas dentales y los productos que tienen contacto directo con la piel humana (Fair, *et al.*, 2009). En relación a las reacciones endocrinas que pueden generar en los humanos se han realizado diversos estudios en ratas, donde se ha confirmado que el triclosán es anti androgénico disminuyendo la producción de espermatozoides en las ratas macho (Kumar, *et al.*, 2008).

---

<sup>4</sup> Ausencia de uno o ambos testículos en el escroto, también conocido como testículos no descendidos y principal factor de riesgo para el cáncer testicular.

En los humanos diversos estudios mencionan su presencia en sangre, leche materna, orina y varios órganos. Se ha observado que este compuesto tiende a ser acumulado en mayor cantidad en los hombres. Aún y a pesar de que el triclosán se encuentra presente en la leche materna, el contacto con productos que contienen triclosán tiene un mayor riesgo de exposición que la ingesta vía leche materna, ya que la cantidad suministrada por la madre es mínima (Allmyr, *et al.*, 2006).

#### 4.4.3 Fármacos

La problemática relativa a los productos farmacéuticos, recae en que se han encontrado en aguas superficiales y subterráneas alrededor del mundo (Robbersson, 2005), son diseñados para actuar en objetivos y recorridos específicos metabólicos en humanos y animales, algunos tienen efectos puntuales y presentan cierto grado de persistencia en el organismo. En muchas drogas los modos específicos de acción no son bien conocidos o en ocasiones sólo se conoce alguno de los múltiples mecanismos de acción que presentan. Sin embargo, estos datos por sí solos no son suficientes para determinar los efectos ambientales, y subsecuentemente calcular el riesgo por la presencia de estos fármacos. Diversos estudios suponen que estos contaminantes alteran adversamente los ecosistemas acuáticos (Fent, *et al.*, 2006).

Ternes (1998) menciona que entre 80 y 100 fármacos de diferentes clases de drogas antiinflamatorias,  $\beta$ -bloqueadores, antiepilépticos, sinpatomiméticos<sup>5</sup>, reguladores lípidos, antibióticos y algunos de sus metabolitos, son tratados del agua residual, ríos, arroyos, agua de mar, acuíferos y en ocasiones en agua potable. Algunas fuentes de agua potable, subterránea y lixiviados de zonas de riego agrícola contienen fármacos en rangos de ng/L y en algunos casos por encima de  $\mu$ g/L. Una amplia cantidad de datos de fármacos fueron compilados por Halling Sorensen (1998) y Webb (2001) los cuales concluyen que las clases más tóxicas son los antidepresivos, antibacteriales y antipsicóticos. Su presencia en lodos de plantas de

---

<sup>5</sup> Sustancias que imitan los efectos del sistema nervioso simpático



tratamiento es mayor de 1 µg/L y en efluentes en USA de 0.1 µg/L. Para el Valle de Tula, igualan o exceden 1 µg/L (Siemens, *et al.*, 2008 y Chávez, *et al.*, 2011).

La Unión Europea (UE) tiene registradas cerca de 3000 diferentes sustancias utilizadas en la medicina humana. Los reportes de ventas son relativamente altos, como se reporta en numerosos países de la Unión Europea. Algunas drogas son regularmente documentadas como: ácido acetilsalícílico (836 ton en Alemania en 2001), paracetamol (622 ton en Alemania en 2001), ibuprofeno (345 ton en Alemania en 2001), naproxeno (35 ton en Inglaterra en 2000) y diclofenaco (86 ton en Alemania en 2001) y el antiepiléptico carbamazepina (88 ton en Alemania en 2001) (Fent, *et al.*, 2006).

Ibuprofeno, naproxeno y diclofenaco, son analgésicos no opiáceos y antiinflamatorios no esteroideos (NSAID's) ampliamente utilizados, este grupo de fármacos es el cuarto más consumido en el mundo, altamente detectados en agua residual y superficial junto con sus metabolitos. No poseen efectos de disrupción endocrina, pero debido a la ingesta continua, se cree que puedan presentar los efectos secundarios prescritos para cada uno de ellos (Fent, *et al.*, 2006).

La adsorción a los sólidos suspendidos y la biodegradación son las principales vías de remoción de fármacos en las aguas residuales. La adsorción depende de interacciones hidrofóbicas y electrostáticas de los fármacos con la materia particulada y microorganismos. Los ácidos farmacéuticos tales como las drogas antiinflamatorias no esteroideas; ácido salicílicos, ibuprofeno, fenoprofeno, ketoprofeno, naproxeno, diclofenaco e indometacín, tienen valores de  $pK_a$  que van desde 4.1 a 4.9, lo que indica que tienen una pequeña tendencia de adsorción al lodo, y ésta aumenta con un pH más bajo. Las concentraciones de fármacos en los lodos de digestión y sedimentos indican que su adsorción es relativamente baja, tal como se demuestra en diversos estudios de monitoreo (Fent, *et al.*, 2006).

En Suecia, algunos estudios de remoción establecieron que procesos de lixiviación en suelos explican la concentración observada en los perfiles para diclofenaco,

ibuprofeno y naproxeno. Durante estos estudios, se determinaron tasas de remoción de 0.09, 0.05 y 0.02 días<sup>-1</sup> para diclofenaco, naproxeno e ibuprofeno respectivamente (Tixier, *et al.*, 2008).

Se demostró que la adsorción sobre los lodos de los antibióticos hidrofóbicos (fluoroquinolona y estrona, log  $K_{ow}$  4.0) probablemente juega un rol importante en la remoción de estos compuestos en las plantas de tratamiento de agua residual. Cuando se encuentran los compuestos mezclados, es probable que los efectos crónicos asociados a los fármacos sean aditivos y no sinérgicos. (Fent, *et al.*, 2006). Los fármacos básicos y electronegativos pueden adsorberse significativamente a los suelos (Fent, *et al.*, 2006).

Para conocer los efectos de algunos fármacos sobre los organismos acuáticos se han realizado estudios de toxicidad, de los cuales el efecto a largo plazo se conoce poco, principalmente en relación con los propósitos biológicos. Los estudios crónicos tradicionales en invertebrados sólo se han reportado para el diclofenaco (Fent, *et al.*, 2006).

#### **4.4.3.1 Ibuprofeno**

Analgésico de acción antitérmica, antiinflamatoria y analgésica. Se utiliza en dolores osteo-articulares. La combinación con arginina, puede aumentar su potencia. Sus principales efectos secundarios son las alteraciones gastroentéricas, renales y cefaleas. La dosis habitual de ibuprofeno es de 400 mg cada 4 a 6 horas (Codeína, 2008). Este compuesto sufre reacciones de fototransformación no significativas, ya que no adsorbe la luz solar, sin embargo, se encontró un coeficiente de adsorción relativamente alto sobre las partículas combinadas con carbono orgánico particulado, de 2 mg/L y una velocidad de sedimentación de 1 m/día en columna de agua. En el lago “Greifensee, Suiza” se observó una eliminación mayor por sedimentación (Tixier, *et al.*, 2003). En Noruega, ibuprofeno y sus metabolitos se identifican en todas las muestras de lodos y agua de mar a concentraciones de 0.1-

20 µg/L. Presumiblemente, la biodegradación es un proceso relevante para la remoción de este fármaco (Tixier, *et al.*, 2003).

#### **4.4.3.2 Naproxeno**

Tiene acción antitérmica, analgésica y antiinflamatoria. Su gran potencia anticiclooxigenica indica que posee una mayor eficacia clínica. Se utiliza en dolores articulares, dismenorreas y dolores postoperatorios de intensidad moderada. Sus principales efectos secundarios son las alteraciones gástricas y la aparición de cefaleas. La dosis habitual es de 250 a 500 mg cada 12 horas (Codeína, 2008). Para este compuesto, no hay información específica disponible sobre las tasas de eliminación. La fototransformación directa y biodegradación pueden ser considerados como sus principales procesos de eliminación. Su fototransformación genera subproductos que presentan toxicidades mayores que el compuesto original, mientras que su genotoxicidad no ha sido reportada (Tixier, *et al.*, 2003).

#### **4.4.3.3 Diclofenaco**

El diclofenaco posee propiedades analgésicas, antitérmicas y antiinflamatorias, con una eficacia clínica comparable a la de los derivados del ácido propiónico (ibuprofeno y naproxeno). Se utiliza en el tratamiento de dolores músculo-esqueléticos y postquirúrgicos. Sus efectos secundarios son alteraciones gástricas, elevación de transaminasas y toxicidad renal. La dosis habitual es de 50 a 75 mg cada 8 horas (Codeína, 2008). Para el diclofenaco, las pruebas de laboratorio realizadas, muestran una alta eliminación por fototransformación llevada a cabo en las aguas superficiales y las mediciones revelan un eficiente proceso de eliminación en el epilimnión. El diclofenaco parece ser el compuesto que tiene la toxicidad más alta dentro de la clase de NSAID, ya que en todas las pruebas realizadas el efecto fue encontrado en menos de 100 mg/L (Tixier, *et al.*, 2003). Este compuesto se conoce por causar efectos puntuales en el riñón y otros órganos como el hígado, en mamíferos. Específicamente en los humanos se han observado alteraciones

degenerativas e inflamatorias en el hígado y en el tracto gastrointestinal inferior al esófago; lo cual no se ha observado en peces (Fent, *et al.*, 2006).

Con relación a sus efectos en otros macroorganismos. En el 2004, en Pakistán e India, se reportó una alta tasa de mortalidad inusual en tres especies de aves, causadas por diclofenaco, drogas antiinflamatorias y analgésicos utilizados comúnmente. Por ello, se estableció una correlación directa entre los residuos de diclofenaco y fallas renales, comprobada por exposición oral experimental, a través de la alimentación de aves de granja tratadas con diclofenaco. Así mismo se determinó que el riñón es un punto de acción del diclofenaco en aves, debido a que la gran cantidad de fallos renales fueron probablemente la razón de la gota visceral, así como la gran ocurrencia de depósitos de ácido úrico sobre y dentro de órganos internos. Su factor de bioconcentración en peces es de 10-2700 en el hígado y 5-1000 en el riñón, dependiendo de las concentraciones de exposición (Fent, *et al.*, 2006).

Un estudio reciente demostró los efectos crónicos histopatológicos en la trucha arcoíris después de 28 días de exposición. Se encontró a un LOEC<sup>6</sup> de 5 µg/L lesiones renales y alteraciones de los bronquios, y efectos delicados subcelulares a una concentración de 1 µg/L. En el pez cebra no se observaron efectos en el desarrollo del embrión, excepto retraso del nacimiento al aplicar de 1 a 2 mg/L de diclofenaco (Fent, *et al.*, 2006).

El uso de esta droga no esteroidea se ha incrementado como una medicina veterinaria, y a la vez se utiliza como una medicina humana desde 1970. En muchos países el diclofenaco fue frecuentemente detectado en agua residual superficial en concentraciones de 0.3 – 3.0 µg/L, y se reportaron remociones en plantas de tratamiento de aguas residuales de hasta el 75% (Fent, *et al.*, 2006). Se reportan concentraciones de hasta 280 ng/L en aguas superficiales, y en efluentes de aguas

---

<sup>6</sup> LOEC Lowest Observed Effect Concentration (Concentración mínima observada para causar efectos).

residuales concentraciones de hasta 1700 ng/L y la mayor remoción se da entre un 20 y 40 % del compuesto (Zhang, *et al.*, 2008).

#### 4.5 Características del suelo del Valle de Tula

La remoción de compuestos orgánicos debida a los suelos depende de las propiedades fisicoquímicas que éstos posean; para la experimentación es importante identificar las clases de suelo que pueden tener mayor relevancia para el estudio (relevancia agrícola), así como las características principales de esa clase de suelo. Siebe (1994) resalta que los suelos del Valle de Tula que poseen importancia agrícola son los suelos Leptosol, Feozem y Vertisol, debido al área que ocupan en el Valle de Tula, el drenaje, nutrientes disponibles y profundidad del suelo. Así mismo destaca las principales características fisicoquímicas de cada una de las clases. A partir de lo presentado en la Tabla 4.7 se establecen que los suelos presentan un pH de neutro a ligeramente alcalino, los Leptosoles y Vertisoles contenidos de materia orgánica medios y altos, mientras que el Feozem presenta contenidos de bajos a altos de MO. Con relación a la textura, los Vertisoles son suelos con contenidos muy altos de arcilla, mientras que en las otras dos clases, los contenidos de arcilla son menores.

**Tabla 4.7 Principales características del suelo del Valle de Tula (Siebe, 1994)**

Parámetro	Leptosoles	Feozems	Vertisoles
pH	6.9 a 8.1	7.4 a 8.0	6.9 a 8.4
Materia orgánica	3.1 a 6.4	1.6 a 4.5	3.8 a 5.5
Textura	Franco arenosa a franco arcillosa	Franco arenosa a franco arcillosa	Arcilla limosa a arcilla

Muñoz en 1999 identificó las clases de suelo y cuantificó su extensión en el Distrito de Riego 03 (Valle de Tula), así como las subclases de suelo que pueden encontrarse de acuerdo a la clasificación de la FAO (1998), los suelos que abarcan la mayor superficie son los Fluvisoles encontrados en una superficie mayor a 16,000 ha, seguidos por los Feozem encontrados en una superficie mayor a las 13,000 hectáreas que corresponden a casi el 12% de la superficie del Valle de Tula, los

cuales poseen la mayor importancia agrícola en la zona, misma en la que han sido encontradas dos subclases calcáreo y háplico (Tabla 4.8).

**Tabla 4.8 Superficies y unidades de las clases de suelo identificadas en las zonas de estudio (Muñoz, 1999)**

Unidad de suelo (FAO, 1990)	Superficie (ha)	Porcentaje
Leptosol éútrico (LPe)	993	0.89
Leptosol Rendzínico (LPk)	1,021	0.92
Leptosol mólico (LPm)	2,818	2.54
Leptosol lítico (LPq)	3,087	2.79
<b>Total leptosoles</b>	<b>7,921</b>	<b>7.14</b>
Feozem calcárico (PHc)	10,945	9.88
Feozem háplico (PHh)	2,075	1.87
<b>Total feozem</b>	<b>13,020</b>	<b>11.75</b>
Fluvisol calcárico (FLc)	13,973	12.61
Fluvisol éútrico (Fle)	2,869	2.59
<b>Total fluvisoles</b>	<b>16,842</b>	<b>15.20</b>
Regosol calcárico (RGc)	3,942	3.56
Regosol éútrico (RGe)	2,009	1.81
<b>Total regosoles</b>	<b>5,950</b>	<b>5.37</b>
Vertisol éútrico (Vre)	3,843	3.47
<b>Total vertisoles</b>	<b>3,843</b>	<b>3.47</b>

La Tabla 4.9 (retomada de Muñoz, 1999) presenta una caracterización muy completa de las subclases de suelo clase Feozem que se utilizará en el presente estudio. En ésta se presentan para cada subclase dos horizontes, a los cuales se les determinaron 11 parámetros entre ellos pH, textura, materia orgánica, capacidad de intercambio catiónico, porosidad, entre otros. Se observa que los suelos de esta clase muestran un contenido de materia orgánica de alta a baja, con porosidades entre 48 y 72 %, los cuales varían de acuerdo a la subclase que se estudie.

Basados en la información recolectada sobre las características de las clases de suelo, la extensión que ocupan en el Distrito de Riego 03 Tula y la importancia agrícola presentadas en las Tablas 4.7, 4.8 y 4.9, se eligió utilizar durante el experimento suelos clase Feozem, caracterizados por ser suelos de profundidad media, ricos en materia orgánica, de textura media con capacidad productiva de media a alta (especialmente si se cuenta con riego), distribuidos a lo largo de las zonas del Valle de Tula en relieves semiplanos (Siebe, 1994).

Tabla 4.9 Características fisicoquímicas de los Feozem del Valle de Tula (Muñoz, 1999)

Feozem Háplico	Horizonte A	Horizonte C/R
Densidad aparente mg/m <sup>3</sup>	1.04 - 1.13	1.15 - 1.22
Densidad real mg/m <sup>3</sup>	2.37 - 2.55	2.40 - 2.61
Porosidad %	57 - 72	48 - 55
Materia orgánica %	1.92 - 4.61	0.87- 1.54
pH relación 1:2.5 en agua	6.55 - 7.78	7.14 - 8.10
C. I. C. T. cmol (+) kg <sup>-1</sup>	20.16 - 38.03	21.48 - 26.90
Calcio intercambiable cmol (+) kg <sup>-1</sup>	13.07 - 30.22	16.35 - 19.40
Magnesio intercambiable cmol (+) kg <sup>-1</sup>	4.62 - 7.25	4.14 - 8.10
Carbonatos meq/100g	0.0 - 0.9	0.0 -2.4
Bicarbonatos meq/100g	0.7 - 1.9	0.3 - 2.2
Cloruros %	2.1 - 2.5	2.0 - 2.4
Feozem Calcárico	Horizonte A	Horizonte C/R
Densidad aparente mg/m <sup>3</sup>	1.09 - 1.12	1.10 - 1.16
Densidad real mg/m <sup>3</sup>	2.25 - 2.56	2.44 - 2.60
Porosidad %	58 - 71	41 - 67
Materia orgánica %	2.10 - 7.61	2.34- 1.32
pH relación 1:2.5 en agua	7.76 - 8.43	7.81 - 8.86
C. I. C. T. cmol (+) kg <sup>-1</sup>	23.16 - 35.77	20.98 - 30.06
Calcio intercambiable cmol (+) kg <sup>-1</sup>	17.42 - 22.38	16.70 - 28.64
Magnesio intercambiable cmol (+) kg <sup>-1</sup>	5.18 - 8.70	3.90 - 6.41
Carbonatos meq/100g	1.2 - 2.1	1.7 -2.5
Bicarbonatos meq/100g	2.0 - 3.1	2.4 - 4.2
Cloruros %	2.1 - 2.4	2.0 - 2.3
Feozem Háplico con horizonte vértico	Horizonte A	Horizonte C/R
Densidad aparente mg/m <sup>3</sup>	1.13 - 1.23	1.16 - 1.26
Densidad real mg/m <sup>3</sup>	2.47 - 2.60	2.42 - 2.70
Porosidad %	51 - 63	42 - 56
Materia orgánica %	1.89 - 3.64	2.20- 1.34
pH relación 1:2.5 en agua	7.76 - 8.22	7.75 - 8.48
C. I. C. T. cmol (+) kg <sup>-1</sup>	33.25 - 45.06	30.18 - 41.40
Calcio intercambiable cmol (+) kg <sup>-1</sup>	21.95 - 32.05	25.31 - 33.66
Magnesio intercambiable cmol (+) kg <sup>-1</sup>	8.73 - 12.47	8.80 - 10.14
Carbonatos meq/100g	1.6 - 2.4	2.0 -2.3
Bicarbonatos meq/100g	2.2 - 3.6	2.1 - 4.6
Cloruros %	1.9 - 2.5	2.3 - 2.7

#### 4.6 Estudios de adsorción de compuestos orgánicos en columna

Los primeros estudios de adsorción en columnas fueron utilizados para remover nitratos y fosfatos presentes en los efluentes secundarios de plantas de tratamiento de aguas residuales (Rice, 1974, Lance, et al., 1980; Rice y Bower, 1984), o como

alternativa para tratamiento de aguas residuales (Kopchynski, *et al.*, 1996, Castillo, *et al.*, 2000, Rovirosa, 1999; Cha, *et al.*, 2004). De estos estudios se concluyó que los sistemas de adsorción eran capaces de remover nitratos y fosfatos, sin embargo, la eficiencia fue menor a la alcanzada por los sistemas biológicos, por lo que dicha aplicación fue abandonada.

Los estudios en columnas de suelos se utilizaron para determinar la remoción de compuestos tóxicos o poco biodegradables, como los compuestos orgánicos persistentes, hidrocarburos, metales, naftalina, pentaclorofenol, esteroides y cloratos, en los cuales se variaba la velocidad de infiltración, en general el agua utilizada era sintética (Anexo 1).

El empleo de columnas experimentales con suelo o algún tipo de medio ha sido útil para entender los procesos que influyen en la remoción de compuestos orgánicos del suelo “*in situ*”. Los procesos estudiados en mayor medida son: la adsorción, la filtración y la biodegradación de diversos compuestos. Los parámetros que influyen en mayor medida a la modificación de los procesos, se relacionan a las características del medio filtrante como el pH, la textura, la carga hidráulica, el contenido de materia orgánica, la velocidad de infiltración y la polaridad. Por lo tanto, la modificación de estos parámetros favorecerá o no la adsorción de los compuestos en el suelo, por lo que resulta importante poder determinarlos durante la experimentación (Anexo 1) (Cornelissen, *et al.*, 2005)..

La mayoría de los estudios se lleva a cabo en columnas de carbón activado, que muestran una relación estrecha entre el contenido de MO presente en el suelo y su capacidad para remover contaminantes (Cornelissen, *et al.*, 2005).

En el Anexo 1 se condensan diversos estudios en columnas, utilizados para determinar la adsorción de compuestos de distintos tipos. En dicho apartado, se muestran las variables de diseño de las columnas que se toman en cuenta y entre las que destacan: el material de la columna, tipo de suelo, tipo de flujo aplicado, tipo de agua utilizada y observaciones referentes a la adsorción de diversos compuestos



en medios distintos a los suelos. Con base en ello, se identificaron las características óptimas para diseño y construcción de las columnas empleadas en este estudio.

Entre las consideraciones destaca que el material de las columnas no debe reaccionar con los compuestos a estudiar y no debe corroerse, debido a que estará en constante contacto con el agua. Los materiales comúnmente utilizados son PVC (policloruro de vinilo), acrílico, vidrio, acero inoxidable y plexiglás.

#### 4.6.1 Técnicas de modelación de adsorción en columnas empacadas

Algunos modelos presentan una base teórica sólida; sin embargo, su uso experimental se encuentra limitado, debido a que fueron desarrolladas bajo condiciones específicas.

Cuando una isoterma de adsorción se determina, está expresa la cantidad de material adsorbido por unidad de masa de adsorbente como una función de la concentración de equilibrio del adsorbato en la fase líquida. Una manera de desarrollar una isoterma de adsorción es mediante los experimentos en columnas empacadas con diversos materiales. Los modelos utilizados para la experimentación en columnas son los que se proponen a continuación: (Aboul-Kassim y Simoneit, 2001)

*Modelos unicomponente:* describen el equilibrio en la fase sólida y líquida de los contaminantes y se asume que el agua es inerte. Los principales modelos unicomponente son:

1. **El modelo de Langmuir** que describe el equilibrio entre las fases sólido-líquido de los sistemas como un equilibrio químico reversible entre especies. Algunas aseveraciones tomadas en cuenta para este modelo son: *a)* la energía de adsorción es constante e independiente de la extensión de la superficie, *b)* la adsorción se localiza en sitios donde no hay interacción con moléculas

adsorbidas y c) la adsorción máxima posible es la formación de una monocapa sobre la superficie.

$$\frac{C}{q} = \frac{1}{Qb} + \frac{C}{Q}$$

**Ecuación 4.1 Ecuación del modelo de Langmuir**

Donde:

q= masa de adsorbato por masa de adsorbente al equilibrio (mg/mg)

C= concentración en la solución en equilibrio (mg/L)

Q= masa del químico requerido para saturar una unidad de masa del suelo (mg/mg)

b=Constante en equilibrio de Langmuir (mg/L)

2. **Modelo doble recíproco de Langmuir;** es una adaptación de la ecuación tradicional para adsorción elemental de fases sólidas, exhibiendo dos sitios primarios de superficies de adsorción. Aplica cuando se obtienen datos bajo condiciones de equilibrio, temperatura constante y efectos mínimos de fijación. Los datos pueden ser modelados como una función de regresión.

$$\frac{q}{Q} = \frac{k_1 b_1 C}{(1 + k_1 C)} + \frac{k_2 b_2 C}{(1 + k_2 C)}$$

**Ecuación 4.2 modelo doble recíproco de Langmuir**

Donde:

q es el número de de adsorbato por masa de adsorbente al equilibrio

Q es el número máximo de moles de contaminante adsorbido por masa de adsorbente cuando los sitios superficiales están saturados con un adsorbato.

C es el a concentración del soluto en el equilibrio

k<sub>f</sub> es una constante = (q/Q)/C

k<sub>1</sub> y k<sub>2</sub> son constantes y

b<sub>1</sub> y b<sub>2</sub>. Son contantes de la maxima cantidad de el compuesto que puede ser adsorbido por las dos superficies.

3. **Modelo Brunauer-Emmett-Teller;** describe la adsorción multicapas de Langmuir. La adsorción de moléculas a la superficie de otras formas de

partículas forman una nueva capa la cual adiciona moléculas que pueden adsorber.

$$\frac{q}{Q} = \frac{A_m K_B C}{(C_s - C) \left[ 1 + (K_b - 1) \left( \frac{C}{C_s} \right) \right]}$$

**Ecuación 4.3 Modelo Brunauer, Emmett-Teller**

Donde:

$A_m$  es la máxima densidad de adsorción de la primera capa

$K_B$  es una constante adimensional relacionada a la energía libre diferencial entre un adsorbato sobre la primera y las capas sucesivas

$C_s$  es la concentración de saturación del adsorbato en solución

4. **Modelo de Freundlich;** la energía de adsorción puede variar debido a que las superficies reales son heterogeneas, aunque este modelo sigue considerando solo un contaminante y que no hay variaciones en el pH.

$$q = K_f C^n$$

**Ecuación 4.4 Modelo de Freundlich**

Donde:

$C$  es la concentración de equilibrio del compuesto químico de interés en solución

$K_f$  una constante de equilibrio indicativa de la fuerza de adsorción

$n$  es el grado de no linealidad

5. **Modelo Langmuir-Freundlich;** el modelo de adsorción de Langmuir es modificado por la introducción de una expresión de la ecuación de Freundlich. Reduce a la ecuación de Freundlich para bajas concentraciones y presenta saturación para altas concentraciones.

$$q = \frac{QbC^n}{(1 + bC^n)}$$

**Ecuación 4.5 modelo Langmuir Freundlich**

6. **Modelo Lineal**; cuando la Isoterma de Freundlich indica una relación lineal entre la cantidad de sorbato y la concentración de solución en equilibrio. Puede ser definida por una simple constante de proporcionalidad. Esta constante es una medida simple de la distribución de un contaminante orgánico entre las dos fases. Esta constante es llamada, coeficiente de partición.

$$K_d = \frac{C}{q}$$

**Ecuación 4.6 Modelo Líneal**

Esta expresión es la más simple de la adsorción y considera que una gráfica en la que se represente C, en las ordenadas con q en las abscisas resultará en una línea recta y la pendiente corresponderá al coeficiente de adsorción K<sub>d</sub>.

*Modelos de equilibrio multicomponentes:* Usualmente consisten en el estudio de más de un contaminante en el ambiente expuesto. Estos comprenden la competencia entre contaminantes por ocupar la limitada superficie adsorbente disponible y las interacciones entre diferentes adsorbatos. Algunos modelos se han desarrollado con base en los modelos unicomponente pero aún no se ha establecido un método cuya aplicabilidad haya sido probada universalmente. Este problema es el principal obstáculo para el desarrollo de mejores métodos de diseño de proceso.

En fenómeno de adsorción se compone de cuatro procesos principales: 1) transporte de masa, 2) reacción química, 3) difusión de película y 4) difusión de partícula; los cuales en su conjunto afectan la velocidad de reacción en fase sólida y pueden clasificarse en general como procesos de transporte y químicos (Aboul-Kassim y Simoneit, 2001).

#### 4.6.2 Método a partir de las características del suelo y del compuesto:

Este método se considera válido solo para compuestos orgánicos y con una respuesta lineal a la adsorción. Considera que la adsorción del compuesto orgánico ocurre directamente proporcional a la fracción del carbono orgánico del suelo ( $f_{oc}$ ) (Ecuación 4.7). Es decir:

$$K_d = K_{oc} f_{oc}$$

**Ecuación 4.7 Relación coeficiente de adsorción con fracción de carbono orgánico**

Donde  $K_{oc}$ , es el coeficiente de distribución entre el compuesto orgánico y una fase pura, supuesta, de carbono orgánico.

La fracción de carbono orgánico  $f_{oc}$  se obtiene a partir de la determinación de la material orgánica del suelo, con la Ecuación 4.8 (Olsen y Davies, 1990) (:

$$f_{oc} = MO/1.724$$

**Ecuación 4.8 Relación de fracción de carbono orgánico con materia orgánica**

El valor de  $f_{oc}$  se conoce para gran variedad de compuestos y se basa en correlaciones con las propiedades de los compuestos orgánicos como la solubilidad y el coeficiente octanol agua  $K_{ow}$ , que representa la distribución del compuesto entre la concentración en la fase de octanol y la concentración en la fase líquida.

A continuación se presentan algunas expresiones empíricas obtenidas por diversos autores (Ecuación 4.9, Ecuación 4.10, Ecuación 4.11), que relacionan  $K_{oc}$  con  $K_{ow}$  (Boethling, 2000)

$$\text{Log } K_{oc} = 0.89 \log K_{ow} - 0.15$$

**Ecuación 4.9 Relación empírica de Schellenberg et al, (1984)**

$$\log K_{oc} = 0.98 K_{ow} - 0.32$$

**Ecuación 4.10 Relación empírica de Chiou, et al, (1998)**

$$\log K_{oc} = 0.74 K_{ow} + 0.15$$

Ecuación 4.11 Relación empírica de Sabljic et al, (1995)

## 5 Metodología

En este apartado se detalla la metodología aplicada en la investigación, la cual consta de las siguientes etapas de la experimentación: preselección y selección del sitio del muestreo, muestreo, transporte de muestras, caracterización del suelo, identificación de contaminantes orgánicos emergentes, diseño y construcción de columnas de suelo, pruebas hidrostáticas en las columnas de suelo, empaque, esterilización de suelo, preparación de agua de alimentación, operación de columnas de adsorción, colección de lixiviados y cuantificación de contaminantes emergentes. Cada etapa se detalla a continuación.

### 5.1 Preselección de sitios de muestreo



Con el objetivo de realizar una selección preliminar de los suelos bajo estudio se muestrearon 6 horizontes en dos perfiles que tenían 60 y 100 años bajo riego para determinar el efecto de irrigación de agua residual con el tiempo, a los cuales se les determinaron algunos parámetros fisicoquímicos, para seleccionar las muestras a utilizar en los experimentos.

La preselección de los suelos se realizó con la finalidad de encontrar diversos sitios con variaciones considerables en cuanto al contenido de arcilla y materia orgánica con lo que se pudiese observar diferencias en la variación de los factores que limitan la adsorción (materia orgánica y arcillas). La importancia del tiempo bajo riego, se correlacionó directamente con el contenido de materia orgánica de los suelos y su capacidad de adsorber contaminantes emergentes.

En la Tabla 5.1 se presenta la caracterización edafológica del suelo de los dos puntos de muestreo seleccionados, reportados dentro de un Informe para la Unión Europea, en ella se destacan las características determinadas en campo de importancia para la investigación, como son: la profundidad en relación con sus horizontes, densidad aparente, textura, contenidos de sales, porcentaje de materia

orgánica y tiempo bajo riego con agua residual. Los dos puntos seleccionados, abarcan intervalos altos y bajos de contenidos de materia orgánica y arcillas, características buscadas para este estudio, contenidos de materia orgánica de 2.5 % a 3 % y 7 % y contenidos de arcillas del 30 % y 50 %.

**Tabla 5.1 Características edafológicas de los suelos preseleccionados (Jiménez, et al., 2012)**

Identificación	Horizonte	Profundidad Cm	%MO	Densidad Aparente	Textura	C. E. $\mu\text{S/cm}$
 <p><b>Punto 1. T. Aledaños al pozo 9 de CFE Tlahuelilpan, Hgo. Suelo regado con agua residual mezclada con 60 años bajo riego.</b></p>	Ap1	0-10	3.5	0.97	Arcillo arenosa	6.63
	Ap2	10-20	2.5	1.02	Franco arcillo arenosa	6.73
	Ap3	20-32	3.2	0.99	Franco arcillo arenosa	6.61
	Ao	32-42/55	3.6	1.22	Franco arcillosa	7.33
	C	> 55				
 <p><b>Punto 2.T. Aledaños al pozo San Primitivo Tlahuelilpan, Hgo. Suelo regado con agua residual sin tratamiento con 100 años bajo riego.</b></p>	Ap1	0-40	7.5	1.17	Franco arcilloso	6.6
	Ab	40/50-56	4	1.13	Franco arcilloso	7-47
	BC	>56	2.5	1.28	Franco arcilloso limoso	7.73

C.E. Conductividad Eléctrica

## 5.2 Sitio de muestreo

En la Figura 5.1 se identifican los dos sitios donde se tomaron las muestras alteradas de suelo clase Feozem para el estudio. Los sitios se ubican en el distrito de riego del Valle de Tula (DR 003), en el Municipio de Tlahuelilpan, Hgo. El punto 1



corresponde a un terreno agrícola con un contenido de materia orgánica de 2.5 % a 3.6 %, localizado entre las coordenadas 20°7'46.94" de latitud norte y 98°47'7.07" de longitud oeste, mientras que el punto 2 corresponde a un suelo de la misma clase pero con un contenido de materia orgánica del 4 % al 7.5 %, localizado en las coordenadas 20° 6' 39.98" de latitud norte y 98° 44' 59.8" de longitud oeste. La clase de suelo a estudiar (Feozem) fue elegida con base en la importancia agrícola y la extensión que ocupan en el Valle de Tula (13,020 ha que representan el 11.75% de la superficie del Valle de acuerdo con Muñoz, 1999).

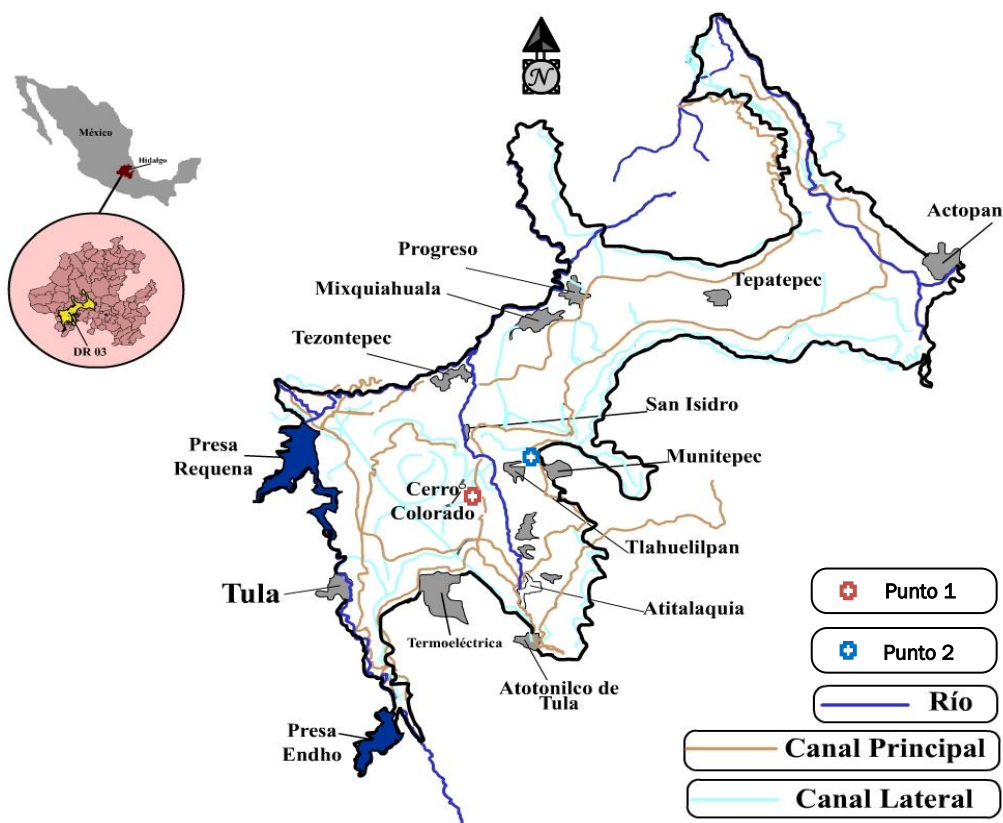


Figura 5.1 Ubicación de los sitios de muestreo

### 5.3 Muestreo

En cada sitio, se procedió a abrir los perfiles de los suelos, para recolectar las muestras. Se fijaron los horizontes de acuerdo a las profundidades presentadas en la Tabla 5.1. Para el punto 1 se recolectó el horizonte de 0 a 10 cm, y el horizonte de

20 a 32 cm de profundidad. Para el punto 2 se recolectó suelo del horizonte de 0 a 40 cm y el de 40 a 56 cm de profundidad.

Para la caracterización y experimentación en columnas se recolectó aproximadamente 5 kg de suelo por horizonte y se almacenaron en frascos de vidrio color ambar con la finalidad de reducir el error experimental, debido a una modificación en las características del suelo. Los frascos fueron previamente acondicionados con un proceso de lavado con agua, y enjuagado en dos etapas, la primera de ellas con acetona y la segunda de ellas con hexano puro, con el fin de remover todos los compuestos orgánicos adheridos a las paredes de los frascos. La metodología utilizada para la recolección de las muestras fue la descrita en la NOM-021-SEMARNAT-2000.

#### **5.4 Transporte de las muestras**

Todo el suelo muestreado fue transportado hacía el laboratorio del Instituto de Ingeniería, dentro de hieleras para evitar el aumento de temperatura y el contacto con la luz solar, factores que podrían alterar el contenido de compuestos orgánicos.

#### **5.5 Preparación del suelo**

Una vez en el laboratorio se llevó a cabo la preparación del suelo que consistió en secar, moler, tamizar las muestras (tamiz de 2 mm de apertura malla 10), homogeneizar y preservar de acuerdo a lo establecido por la NOM-021-SEMARNAT-2000 (Figura 5.2). Posteriormente, el empaque y la esterilización del suelo se realizó de acuerdo a lo planeado en el experimento.



Figura 5.2 Preparación de suelo en laboratorio a) secado a temperatura ambiente, b) tamizado y homogenizado.

## 5.6 Caracterización del suelo

La caracterización de los suelos se realizó al inicio y al final de la experimentación en columnas. En el laboratorio, se montaron las técnicas para la caracterización de los suelos, principalmente las asociadas con la capacidad de adsorción de los suelos. La Tabla 5.2 se presentan los parámetros determinados en cada muestra y el método utilizado.

El procedimiento seguido para la caracterización fue el recomendado por la NOM-021-SEMARNAT-2000, que establece las especificaciones para determinar la fertilidad, salinidad y clasificación de los suelos. Incluye además la metodología para el muestreo y su análisis.

Tabla 5.2 Parámetros edafológicos analizados en los suelos

Parámetro	Unidades	Método
pH	Unidad de pH	Potenciométrico
Densidad aparente	g/cm <sup>3</sup>	Parafina
Densidad real	g/cm <sup>3</sup>	Picnómetro
Humedad	%	Gravimétrico
Materia orgánica	%	Walkley Black
Textura	% (arcillas, arenas, limos)	Bouyoucos
Capacidad de Intercambio Catiónico	Meq/100g	Con acetato de amonio

A continuación se describe de manera sucinta la metodología utilizada para determinar los parámetros de interés, para la determinación de todas se realizaron las determinaciones por triplicado.

*pH del suelo medido en agua.*- la medición de este parámetro se realizó en el sobrenadante de la mezcla suelo-agua de relación volumétrica, másica de 1:2. Obtenida esta relación, la mezcla se homogenizó completamente y se dejó reposar durante 15 minutos, transcurrido dicho tiempo se determinó el pH con un potenciómetro.

*Densidad aparente.*- Este parámetro se calculó a partir de la masa del suelo, y del volumen total de la muestra. La masa se determinó pesando un terrón de suelo sin comprimir (2 cm de diámetro) mientras que el volumen se determinó de manera indirecta. El terrón se recubrió con parafina y se midió el volumen que desplaza el terrón en un líquido, en el terrón se consideró el volumen del espacio poroso y el de los sólidos.

*Densidad real.*- La densidad real se determinó por gravimetría. Consistió en pesar en un picnómetro una cantidad determinada de suelo seco, tamizado y libre de materia orgánica, el aire retenido en el suelo se eliminó con vacío, se aforó con agua destilada y se pesó el picnómetro con suelo y agua. Se vació el picnómetro, se enjuagó perfectamente, una vez lleno con agua el picnómetro fue pesado.

Con la determinación de la densidad real y la densidad aparente se determinó el espacio poroso del suelo.

*Humedad del suelo.*- En un bote de aluminio, se pesó la muestra húmeda, se seco en la estufa a una temperatura de 105°C hasta alcanzar un peso constante, finalmente se calculó la diferencia en peso que contenía la muestra.

*Materia orgánica del suelo.*- Se basó en la oxidación del carbono orgánico del suelo, por medio de la adición de una cantidad determinada de dicromato de potasio y el

calor de reacción generado al mezclarlo con ácido sulfúrico concentrado. La mezcla se diluyó, se adicionó ácido fosfórico para evitar interferencias de  $\text{Fe}^{3+}$  y se valoró el dicromato de potasio residual con sulfato ferroso, se correlacionó el del dicromato de potasio residual con la cantidad de materia orgánica oxidada.

*Textura.*- (Determinación rápida y aproximada). Para la determinación de este parámetro fue necesario eliminar la materia orgánica a 50 g de suelo con peróxido de hidrógeno al 20%, una vez que se eliminó se dejó secar, se adicionó agua, oxalato de sodio y metasilicato de sodio. La muestra se pasó a un agitador mecánico para dispersarla por cinco minutos. Posteriormente se vació a una probeta de 1000 mL, se llenó de agua destilada a la última marca la probeta, se mezcló manualmente durante un minuto y se tomó la lectura con el hidrómetro de Bouyoucos a los 40 segundos y a las 2 horas después de terminada de la agitación, las lecturas se correlacionaron con la escala de Bouyoucos determinando las fracciones de arena, limo y arcilla presentes en el suelo.

*Capacidad de intercambio catiónico y bases intercambiables.*- Para esta determinación se saturó la superficie de intercambio de suelo con una solución de acetato de amonio 1 N (33 mL) y cloruro de amonio 1 N (30 mL), se lavó el exceso de cloruros presente en el suelo con alcohol etílico (30 mL), reemplazando el amonio que se retuvo en la superficie de intercambio por medio de la adición de cloruro de sodio en tres ocasiones, se recolectó el reemplazo. Para determinar por el método micro-Kjeldahl, se tituló con ácido clorhídrico 0.01 N (HCl) el contenido de amonio retenido. Se tomó una alícuota de la solución obtenida del suelo al saturarlo con acetato de amonio, se adicionó solución de lantano y se le determinó el contenido de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  por espectrofotometría de absorción atómica. Para la determinación de  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$  se tomó una alícuota de la solución obtenida con acetato de amonio y se le agregó una solución de Cloruro de Cesio determinándose su concentración mediante espectrofotometría de emisión de flama.

*Conductividad eléctrica.*- Preparar una pasta de saturación, con suelo (40 g suelo seco, suelo arenoso 600g) y agua destilada, determinar el agua necesaria para

saturar el suelo, dejar reposar 3 horas los suelos (suelos arcillosos 24 horas de reposo). Obtener extracto de suelo (50 mL), filtrando al vacío la pasta de suelo, sobre papel filtro. Determinar la temperatura y conductividad del extracto de suelo con conductímetro calibrado con solución estándar de Cloruro de Potasio (0.1 y 0.01 N). Corregir conductividad por temperatura. Los resultados se presentan en mmhos.

### **5.7 Criterios para la selección de los compuestos emergentes a estudiar.**

Los compuestos elegidos presentan afinidad a ser adsorbidos por la materia orgánica presente en el suelo y éstos fueron: nonilfenoles (4-nonilfenoles), triclosán, ibuprofeno, naproxeno y diclofenaco. Los cinco compuestos representan riesgos a la salud humana, son utilizados ampliamente en los hogares, algunos como fármacos u otros en productos de uso común. Estos compuestos fueron detectados en el Emisor Central (Drenaje de la Cd. De México) y en algunas fuentes de abastecimiento (Gibson, *et al.*, 2007), además hay una remoción de los compuestos durante su filtración por el suelo. De acuerdo a las características fisicoquímicas de los compuestos, como son  $K_{ow}$  y  $K_d$ , pueden ser removidos por medio de adsorción en suelo, las características de estos compuestos se presentan en la Tabla 4.6.

### **5.8 Implementación de las técnicas de análisis de contaminantes emergentes en dos matrices**

Para el desarrollo de la tesis fue necesario hacer modificaciones a las técnicas establecidas por Gibson *et al* (2007) en relación a la extracción y cuantificación de contaminantes emergentes. En la técnica se establece que los contaminantes son extraídos en dos etapas, la primera de ellas para cuantificar compuestos fenólicos y la segunda para los compuestos ácidos. La modificación consistió en relizar la extracción de los contaminantes en una sola fase, la cual se describe a continuación.

### 5.8.1 Técnicas de extracción en medios sólidos

Esta determinación se realizó previo a la alimentación con agua dopada y al final de la experimentación en todos los suelos utilizados. Para la extracción de los compuestos en el suelo, como pre-tratamiento se realizó una extracción acelerada con disolventes (ASE, por sus siglas en inglés), la cual consistió en introducir 10 gramos de suelo con 2 gramos de tierra de diatomeas en una celda de acero inoxidable. Posteriormente, se adicionó un estándar añadido y una mezcla de disolventes (47.5% hexano, 47.5% acetona y 5% Ac. acético). Una vez colocados dentro del carrusel, el dispositivo se sometió a rampas de temperatura variable durante un tiempo entre 12 y 25 minutos dentro del equipo ASE, obteniéndose un extracto que contenía los compuestos a estudiar. Dicho extracto se evaporó hasta obtener un volumen de aproximadamente 20 mL. Se realizó el procedimiento de extracción de compuestos descrito en medios líquidos comprendido en los pasos dos a cinco del siguiente apartado.

### 5.8.2 Técnicas de extracción en medios líquidos

Este procedimiento se basó en la extracción en fase líquida de los contaminantes emergentes nonilfenoles, triclosán, ibuprofeno, naproxeno y diclofenaco que se resume en 5 pasos.

1. Como pre tratamiento de la muestra se realizó un ajuste a un pH menor a 7 con ácido sulfúrico concentrado. Para verificar o controlar las pruebas se agregaron los estándar añadidos de acuerdo al tipo de contaminantes.
2. Para la extracción en fase sólida de las muestras líquidas y sólidas, primero se acondicionaron los cartuchos de OASIS HLB (200 mg) con acetona (2 lavados de 5 mL), se aplicó agua grado HPLC (5 mL) ligeramente acidificada (pH 5) con ácido acético y se pasó la muestra a un flujo de 5-10 mL/min (se verificó la recuperación de los cartuchos en los cromatogramas). Una vez finalizada la filtración se adicionaron 2 mL de agua HPLC. Para la obtención

de la muestra, se secó con aire el cartucho después de la filtración por 1 h. En seguida se eluyeron los cartuchos con acetona (5 mL).

3. Una vez obtenidas las muestras se evaporaron bajo un flujo de nitrógeno hasta que se obtuvo un volumen aproximado de 500  $\mu\text{L}$ . Se agregó sulfato de sodio anhidro (~100 mg) y 1 mL de acetato de etilo. Se transfirió el disolvente a un vial de 4 mL y se hicieron dos lavados más de sulfato de sodio con 500  $\mu\text{L}$  de acetato de etilo. Se procedió a evaporar hasta un volumen residual de entre 0.5 y 1.0 mL. Se agregó sulfato de sodio grado reactivo (~20 mg) para checar que la muestra estuviera seca y se transfirió el disolvente a un vial grado cromatográfico. Se lavó el sulfato de sodio con 300  $\mu\text{L}$  de acetato de etilo y se agregó este disolvente al respectivo vial grado cromatográfico. Se evaporó el disolvente hasta ~200  $\mu\text{L}$  y se agregaron los estándares internos. Se evaporó hasta sequedad sin utilizar calor.
4. Para llevar a cabo la derivatización de la muestra se agregó MTBSTFA (75  $\mu\text{L}$ ) y piridina (25  $\mu\text{L}$ ) como catalizador. Este fue el punto trascendental debido a que con esta modificación se permitió que todos los compuestos fueran detectados en el cromatografo. Se dejó calentar la mezcla por 30 min en una parrilla a 60 °C.
5. La muestra obtenida se inyectó a un cromatografo de gases Modelo HP 6890N (CG), acoplado a un Detector Selectivo de Masas Modelo HP 5973N (SM), para la determinación de la concentración de los compuestos, operando estos equipos como se indica en la Tabla 5.3.

Para cuantificar e integrar los compuestos, se identificaron los tiempos de retención en la columna y los iones característicos de los compuestos bajo estudio y de estándares añadidos (Tabla 5.4). La identificación se realizó con la finalidad de asegurar que el compuesto detectado fuera el de interés, debido a que en esta clase de muestras generalmente se presentan interferencias.



Tabla 5.3 Condiciones de operación del Cromatógrafo de Gases HP 6890N, acoplado a un detector selectivo de masas modelo HP 5973N.

Equipo integral del cromatógrafo de gases		Condiciones		
Horno	Temperatura Inicial	Tiempo que mantiene la temperatura	Temperatura final	Tiempo que mantiene la temperatura
	100°C	1 min	280°C a razón de 20°C/min	10 min
Inyección	Técnica	Volumen	Temperatura del puerto	
	splitless	1 µL	250°C	
Detector selectivo de masas	Modo	Energía de electrón		
	Ión selectivo (SIM)	70eV		
Fuente EI+	Temperatura			
	230°C			
Cuadrupolo	Temperatura			
	150°C			
Interface	Temperatura			
	280°C			

Tabla 5.4 Tiempos de retención e iones característicos de los compuestos bajo estudio y estándares medidos en los cromatogramas (Durán, 2009 y Silva, 2008)

Compuesto	Tiempo de retención (min)	LDD en suelos ng/g	LDD en agua ng/L		Iones característicos (m/z)
			AM	AR	
Nonilfenoles	8.40-8.7	25	1.0	50	<u>249</u> 263 277
Triclosán	10.52	1.0	0.1	10	<u>34.5</u> 347 200
Ibuprofeno	7.80	0.1	0.25	50	<u>263</u> 264
Naproxeno	10.04	0.2	0.25	50	<u>287</u> 185 344
Diclofenaco	11.60	1.0	1.0	50	<u>352</u> 354 214 409
Ácido clofibrico (std)	7.61				<u>143</u> 271 243
4n-nonilfenol (std)	9.31				<u>277</u> 334
d4-n-nonilfenol (std)	9,31				<u>281</u> 338
Gemfibrozil (Std)	9.4				<u>243</u> 179 307
d16-Bisfenol A (Std)	12.07				<u>452</u> 470 217

AM: Agua de Manantial AR: Agua Residual LDD: Límite de Detección

## 5.9 Diseño de columnas

Debido a que no existe un criterio estandarizado para realizar el diseño de las columnas para el estudio de adsorción de compuestos orgánicos, se hicieron varias consideraciones tomando como referencia estudios de compuestos orgánicos los cuales se agrupan en el Anexo 1.

Las columnas fueron construidas con tubos de acrílico de 5 cm de diámetro interno y de 30 cm de altura total. El extremo inferior de la columna fue cerrado herméticamente con bridas ciegas (Figura 5.3a), dentro de la cual se colocó una malla de acero inoxidable de 0.2 cm de diámetro para resistir el material de soporte y el suelo permitiendo un paso libre de los lixiviados. Para la recolección de los lixiviados se implementó un falso fondo (Figura 5.3b) en el extremo inferior de la columna. Los componentes de la columna fueron montados y pegados con silicón (Figura 5.3c, d).

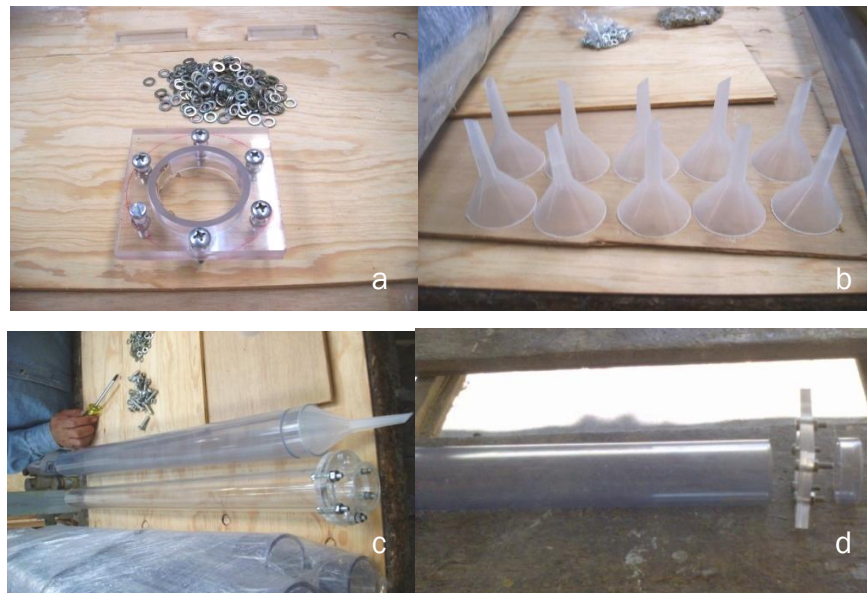


Figura 5.3 Componentes de la columna. a) brida ciega, b) falso fondo, c) pegado de columnas y d) secciones de las columnas

Por cada contenido de arcilla (2) y por cada contenido de materia orgánica (2) se empacaron tres columnas (réplicas) y una adicional como blanco (regada con agua destilada), operando 16 columnas esterilizadas para discriminar biodegradación. Las

columnas blanco se utilizaron para discriminar la lixiviación de compuestos por el paso de agua.

Considero que estos son los apartados que se pueden quitar de metodología, lo dejo a tu consideración.

### 5.9.1 Empaque de columnas

Una vez verificadas y rectificadas las columnas, se procedió al empaque por horizonte de suelo con una profundidad de 10 cm de material filtrante por columna, para simular los horizontes presentes en el campo. En la Figura 5.4 se presentan las columnas ya empacadas sobre la base.

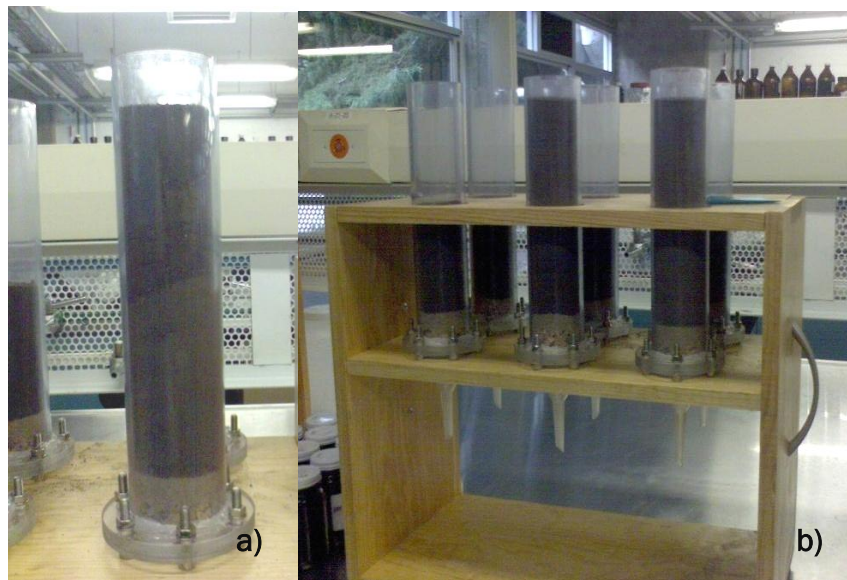


Figura 5.4 a) Columna empacada b) Columnas montadas en la base

### 5.10 Esterilización de las columnas empacadas

Todas las columnas empacadas fueron esterilizadas con la finalidad de descartar la remoción debida a la acción microbiana de los principales constituyentes del edafón (bacterias, hongos y actinomicetos).

De las diferentes técnicas de esterilización, *Ortíz et al.* (2002) menciona que el método adecuado para este tipo de matriz es la radiación gamma, puesto que no modifica en gran manera las características propias del suelo. La dosis aplicada fue de 26 Kgray (Reactor de Ciencias Nucleares, Ciudad Universitaria), de acuerdo con lo reportado por *Murillo, et al.*, (2006) para la misma clase de suelos.

Para evitar su posible contaminación microbiana, cada columna se recubrió con una lámina de plástico y aluminio y fueron preservadas a 4°C previo al arranque de la experimentación. La esterilidad del suelo fue confirmada antes y después de la experimentación por medio de la técnica “Cuenta de bacterias aerobias en placa” establecida en la NOM-092-SSA1-1994, la cual consistió en inocular una solución de la muestra de suelo en agar para cuenta estándar en cajas petri, incubación a temperatura constante y tiempo especificado de acuerdo al grupo bacteriano que se necesitaba identificar, por lo que una vez transcurrido el tiempo, se verificó que no se presentara crecimiento bacteriano en las muestras.

## 5.11 Agua de alimentación

Para el riego de las columnas se utilizó agua sintética dopada, que contenía los contaminantes emergentes y que fue preparada momentos antes de realizarse el evento de riego. Con la finalidad de evitar la degradación de los contaminantes se prepararon 5 lotes de 1L de agua los cuales fueron homogenizados para disminuir errores experimentales.

Para la preparación del agua dopada se utilizó el siguiente procedimiento. En matraces aforados de 1L, se agregó una solución de 36.4 µL de Nonilfenoles (1000 mg/L), 33µL de Triclosán (100 mg/L), 65 µL de ibuprofeno (100 mg/L), 25.4 µL de naproxeno (1000 mg/L) y 27µL de diclofenaco (100 mg/L), y se aforó con agua destilada dando una concentración de cada compuesto en la mezcla de 36,400 ng/L de nonilfenoles, 3,300 ng/L de triclosán, 6,500 ng/L de ibuprofeno, 25,400 ng/L de naproxeno y 2,700 ng/L de diclofenaco correspondiendo al doble de las

concentraciones reportadas por Gibson *et al.* (2007) para el agua residual del Valle de México.

## 5.12 Diseño de experimentos

Se planteó un diseño factorial  $2^2$ , donde se correlacionan dos valores distintos de Materia Orgánica con dos valores de contenido de Arcilla en suelos (Tabla 5.5). Los factores controlados fueron el contenido de arcilla (30 % y 50 %) y contenido de materia orgánica (dos niveles: medio 2 - 3.5 %, alto 6.5 - 7%).

Las variables de respuesta a evaluar fueron: la concentración de los compuestos orgánicos específicos que se aplicaron en cada columna (afluente), el contenido de compuestos presentes en el lixiviado de las columnas y el contenido de compuestos orgánicos emergentes presentes en el suelo al final del experimento.

Tabla 5.5 Diseño factorial  $2^2$  para el experimento

Factor	Factor	Contenido de arcilla	
	Niveles	Medio (30%)	Alto (50%)
Contenido de materia orgánica	Alto (6.5-7%)	$Y_{AB}$	$Y_{AA}$
	Medio (2-3.5%)	$Y_{BB}$	$Y_{BA}$

Variables de respuesta: contenido de contaminantes emergentes en Agua de alimentación, suelo y lixiviado

Después de cada evento de riego se colectó el lixiviado de las 16 columnas, y se determinó la concentración de contaminantes emergentes. Al final del experimento (6to riego, 5 meses de operación) se determinaron los contaminantes emergentes en los suelos a dos profundidades distintas 0-5 cm y 5-10 cm, con la intención de observar como se comportarán los contaminantes a lo largo de la columna.

### 5.13 Operación de las columnas

Las condiciones de riego se muestran en la Tabla 5.6. En cada columna se utilizó una lámina de riego de 13.61 cm con un intervalo de riego de 30 días, similar al empleado para el riego de alfalfa y de maíz en el Valle de Tula (CONAGUA, *et al.*, 1998). La tasa de irrigación simula el evento de riego por un periodo de operación de seis meses.

Tabla 5.6 Condiciones de operación de las columnas

Parámetro	No.	Condiciones
Tipo de agua	1	Agua sintética o dopada
Composición del agua de riego	5	Nonilfenoles (36,400 ng/L), Triclosán (3,300 ng/L), Ibuprofeno (6,500 ng/L), Naproxeno (24,500 ng/L), Diclofenaco (3,300 ng/L)
Número de irrigación	6	1 cada tres semanas
Intervalo entre riego	-	30 días
Tasa de irrigación	1	13.6cm por riego (81.6 cm total)
Volumen irrigado	-	275 mL por riego
Número de réplicas	3	3
Número de columnas blanco	1	1 para cada clase de suelo
Contenido de materia orgánica en suelo	2	Alto (7%) y medio (2-3.5 %)
Contenido de arcillas	2	Alto (50%) y medio (30%)
Clases de suelo	1	Feozem
Niveles	1	Estéril
Número total de columnas	16	3 réplicas y 1 blanco por cada suelo

En cada riego se aplicaron manualmente 275 mL de agua dopada (agua destilada en caso del blanco) (Figura 5.8). La recolección de los lixiviados se realizó en la parte inferior de las columnas en un vaso de precipitados. En cada caso se determinó la concentración de contaminantes emergentes presentes y así se calcularon los contaminantes que el suelo es capaz de remover mediante un balance de masas. La experimentación se llevó a cabo a una temperatura promedio de 21°C. En total se analizaron 96 muestras en el lixiviado, 12 en el agua de alimentación y 44 en los suelos. La operación de las columnas se muestra en la Figura 5.5.



Figura 5.5 Operación de las columnas de suelo, a) alimentación manual b) recolección de lixiviados.

Como ya se mencionó, finalizado el experimento (6 riegos) a los suelos se les cuantificó el contenido de contaminantes emergentes a dos profundidades distintas (0-5 cm y 5-10 cm) y determinar en que parte de la columna se removieron más los compuestos..

### 5.14 Pruebas de adsorción

Con los resultados obtenidos de la determinación de concentraciones de los compuestos de interés en las muestras líquidas y sólidas se realizó el balance de masa del sistema, verificando que los compuestos fueron retenidos en el suelo.

### 5.15 Determinación de Constante de Adsorción

Con las concentraciones obtenidas de contaminantes emergentes en suelo y en lixiviados se determinó por el modelo Linear el coeficiente de adsorción  $K_d$ . En función de la caracterización y la revisión bibliográfica se determinó también el coeficiente de adsorción basado en las características fisico-químicas del suelo y los compuestos, de acuerdo a la metodología revisada en el punto 4.6.2.

## 5.16 Análisis estadístico

Se realizó un análisis de varianza con la finalidad de evaluar el efecto que la materia orgánica y la arcilla contenida en los suelos tienen sobre la adsorción de los contaminantes emergentes. La Tabla 5.7 muestran el número de réplicas que se analizaron por compuesto en el análisis estadístico. Debido a que se realizaron seis riegos, se realizaron seis análisis estadísticos para cada compuesto. Cabe destacar que el orden en el que se llevaron a cabo los riegos fue completamente aleatorio para reducir los errores experimentales.

Tabla 5.7 Esquema del diseño de experimentos

Factores	Contenido de arcillas		
	Niveles	Medio (30%)	Alto (50%)
Contenido de materia orgánica	Alto (6.5-7%)	Suelo 1 3 réplicas	Suelo 3 3 réplicas
	Medio (2-3.5%)	Suelo 2 3 réplicas	Suelo 4 3 réplicas

Las medias fueron comparadas por medio de la prueba de Tukey y se definió un nivel estadístico de significancia ( $\alpha$ ) de 0.05. El programa utilizado fue SAS JMP 7.0.



## 6 Resultados y Discusión

En este apartado se presentan los resultados obtenidos de la caracterización fisicoquímica del suelo y de los lixiviados. Se establecen los efectos que presentan el contenido de materia orgánica y el contenido de arcillas sobre la adsorción de los compuestos orgánicos en los suelos, así como el análisis estadístico de los resultados.

### 6.1 Caracterización del suelo

La primera fase de la investigación consistió en preseleccionar los horizontes del suelo a utilizar por medio de la caracterización en laboratorio de los 6 horizontes de suelo pertenecientes a los dos puntos (Perfil 1 y 2) seleccionados en la metodología. Los resultados de la caracterización realizada en estos suelos fue de acuerdo a la NOM-021-SEMARNAT-2000 y los cuales se presentan en la Tabla 6.1. En dicha tabla, se muestran los resultados de los parámetros fisicoquímicos determinados del perfil 1, y el comparativo con la literatura, para un suelo con características de riego similares. En la parte superficial, el suelo se mantiene en condiciones neutras de pH, mientras que a mayor profundidad y con menor contenido de materia orgánica, el pH resulta ser medianamente alcalino; esto es atribuible al aporte de carbonatos proveniente de la roca caliza en la parte inferior del perfil. Como era de esperarse, la humedad del suelo varió de manera directa a su profundidad.

En relación a la textura, el perfil 1 presenta un porcentaje alto de arenas que varió entre 49 % y 55 %, y un porcentaje de arcillas bajo entre un 28 % y 32 %, por lo que de acuerdo a estas características corresponde a un suelo de textura franco arcillo arenosa.

Con relación al contenido de la materia orgánica (MO), una de las dos principales propiedades para elegir los suelos bajo estudio, se observó que ésta fue disminuyendo en relación a la profundidad de los horizontes, efecto atribuido a la acumulación de la MO en la capa superficial (capa arable). Los valores aquí obtenidos son similares a los reportados por Duran (2009), para otro punto en la misma zona de estudio.

Tabla 6.1 Resultados de caracterización del suelo Perfil 1 60 años bajo riego.

Parámetro	Perfil 1				Feozem 10 años de Riego <sup>a</sup>	
	H1 (0-10 cm)	H2 (10-20 cm)	H3 (20-32 cm)	H4 (32-45 cm)	Horizonte A	Horizonte C/R
pH	7.3	7.5	7.8	7.7	6.7	7.4
Densidad aparente (g/m <sup>3</sup> )	0.94	0.99	0.96	1.18	0.993	1.22
Densidad real (g/m <sup>3</sup> )	2.36	-	2.24	-	2.36	2.24
Porosidad %	60.2	-	57.1	-	59	46
% Humedad	10.5 (±0.15)	11.3 (±0.10)	6.9 (±0.11)	6.4 (±0.12)	-	-
% M.O.	<b>7.3</b> <b>(±0.45)</b>	<b>6.4</b> <b>(±0.20)</b>	<b>3.4</b> <b>(±0.38)</b>	<b>4.2</b> <b>(±0.08)</b>	<b>4.21</b>	<b>2.98</b>
% COT	4.3 (±0.26)	3.7 (±0.12)	1.8 (±0.22)	2.4 (±0.05)	-	-
Textura	Franco arcillo arenoso	Franco arcillo arenoso	Franco arcillo arenoso	Franco arcillo arenoso	Franca	Franca
% Arena	49 (±2)	52 (±4)	54 (±1)	55 (±3)	-	-
% Arcilla	<b>32</b> <b>(±1)</b>	<b>31</b> <b>(±1)</b>	<b>28</b> <b>(±1)</b>	<b>32</b> <b>(±2)</b>	-	-
% Limo	19 (±1)	17 (±3)	18 (±1)	13 (±2)	-	-
CICT (Cmol/Kg)	25.2	-	28.3	-	47.7	46.8
	Suelo 1		Suelo 2			

<sup>a</sup> Durán, 2009

La Tabla 6.2 presenta la caracterización fisicoquímica de los suelos pertenecientes al perfil dos y su comparativo con la literatura. El suelo resultó ser medianamente alcalino, no se observaron variaciones importantes de pH entre horizontes debido a una mayor presencia de carbonatos en el horizonte superficial, a consecuencia de que este perfil fue menos profundo que el anterior.

En el caso del perfil 2, debido a su alto contenido de arcillas (42 % - 49 %), la textura del suelo resultó arcillosa. No se observó alguna variación en el contenido de humedad, debido a la capacidad de las arcillas para retener humedad.

Estos resultaron similares a los utilizados para la preselección de los suelos, las texturas finas indican que hay un gran número de sitios activos en la matriz, y en consecuencia los compuestos orgánicos presentan una mayor tendencia a ser retenidos.

Con relación al contenido de MO para este suelo, presentó un comportamiento similar al del suelo del perfil 1, en el que la MO va disminuyendo conforme aumenta la profundidad del perfil. Estos resultados fueron similares a los encontrados en la literatura para esta zona de estudio (Duran, 2009).

Tabla 6.2 Resultados de caracterización del suelo Perfil 2 100 años bajo riego

Parámetro	Perfil 2		Feozem 90 años de Riego <sup>a</sup>	
	H1 (0-40 cm)	H2 (40-50 cm)	Horizonte A	Horizonte C/R
pH	7.5	7.6	6.6	7.7
Densidad aparente (g/m <sup>3</sup> )	1.16	1.09	1.15	1.26
Densidad real (g/m <sup>3</sup> )	2.11	1.96	2.11	1.96
Porosidad %	45.0	44.4	42	36
% Humedad	13.4 (±0.20)	11.3 (±0.8)	-	-
% M.O.	<b>6.1</b> <b>(±0.77)</b>	<b>2.8</b> <b>(±0.40)</b>	<b>4.48</b>	<b>1.43</b>
% COT	3.8 (±0.45)	1.6 (±0.40)	-	-
Textura	Arcillosa	Arcillosa	Arcillo limosa	Arcillo limosa
% Arena	26 (±2)	32 (±10)	-	-
% Arcilla	<b>49</b> <b>(±1)</b>	<b>42</b> <b>(±6)</b>	-	-
% Limo	25 (±1)	26 (±8)	-	-
CICT (Cmol/Kg)	30.3	31.7	37.9	30.8
	Suelo 3	Suelo 4		

<sup>a</sup> Durán, 2009

Con base en los resultados antes expuestos, se eligieron dos horizontes con contenidos de arcilla relativamente alta (Perfil 2) y dos arcilla media (perfil 1). Otro factor que sirvió para determinar los suelos a utilizar en la experimentación fue el contenido de MO, por lo cual, del perfil 1 se seleccionaron el horizonte H1 y H3 que poseen un contenido de MO de 7.3% y 3.4%, mientras que para el perfil 2 se eligieron el horizonte 1 y 2 que poseen el 6.2% y 2.8% de MO. De esta manera se tuvieron dos suelos con contenidos de materia orgánica alta y baja y contenidos de arcilla alta y media, una síntesis de estos suelos se presentan en la Tabla 6.3.

	Perfil	Clave	Materia Orgánica (%)	Arcilla (%)
60 años de riego	P1H1	Suelo 1	7.3	32
	P1H3	Suelo 2	3.4	28
100 años de riego	P3H1	Suelo 3	6.1	49
	P3H2	Suelo 4	2.8	42

Tabla 6.3 Características de los suelos utilizados en el experimento

## 6.2 Confirmación de la esterilidad del suelo

De acuerdo con los resultados mostrados en la Figura 6.1; se determinó que los suelos irradiados con rayos gamma, se encontrarán estériles en las tres temperaturas a las que se realizó la prueba de esterilidad (5, 20 y 35 °C), dado que en ningún caso existió crecimiento de colonias en las placas sembradas.

En la Figura 6.1 se presentan placas inoculadas con suelo no estéril y estéril, donde es evidente el crecimiento de unidades formadoras de colonias en los suelos no estériles, mientras que en las placas correspondientes a los suelos estériles se confirmó su esterilidad. Con ello se garantizó que los resultados de remoción de CE determinados serían atribuibles únicamente al fenómeno de adsorción.

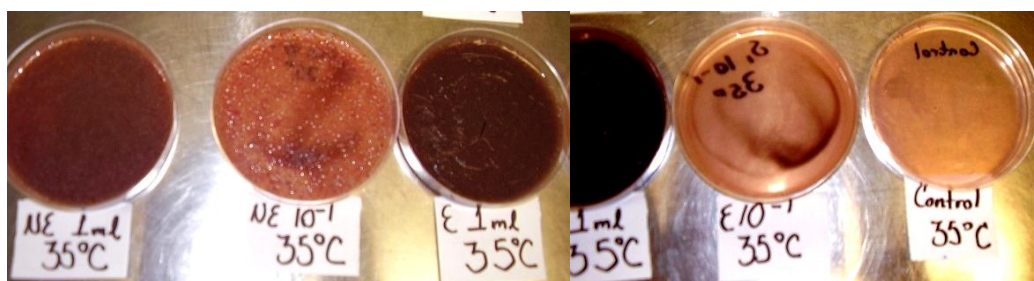


Figura 6.1 Pruebas de esterilidad, izquierda: pruebas de suelo no estéril, derecha: pruebas de suelo estéril

Finalizado el estudio, las pruebas se corrieron nuevamente a las mismas temperaturas (5, 20 y 35 °C). Se encontró que en la mayoría de las placas inoculadas con los suelos, se presentaron crecimientos de hasta 12 UFC y sólo en 4 de ellas no se identificó su presencia. La presencia de algunas bacterias aerobias fue atribuida a que durante el almacenamiento de las columnas no se logró sellarlas por completo y que la alimentación de las columnas no se realizó en un ambiente completamente estéril. Sin embargo, cabe notar que el valor determinado se considera bajo (0 – 15 UFC).

## 6.3 Determinación de contaminantes en los lixiviados

En este subcapítulo se presentan los resultados de las concentraciones de contaminantes determinadas en los lixiviados para cada uno de los riegos aplicados a las columnas. Determinando de esta manera el efecto del contenido de materia orgánica y arcilla, para evaluar la capacidad del suelo de retener contaminantes emergentes.

### 6.3.1 Nonilfenoles

La concentración de nonilfenoles en el agua de alimentación fue de 36.4 µg/L por riego. En la Figura 6.2 se muestran las concentraciones de nonilfenoles determinadas en los lixiviados de los experimentos con suelos con distintos contenidos de materia orgánica cuyo suelo presentaba contenidos distintos de materia orgánica (Suelo 1, 7.3 %; Suelo 2, 3.4 %, Suelo 3, 6.1 % y Suelo 4, 2.8%), comparando suelos con contenido similar de Arcilla (Suelo 3 contra Suelo 4) Se observa que el suelo con un contenido de MO alto exhibió una remoción entre 80 y 98 % del contaminante, sin variación considerable a lo largo de los riegos; mientras que en el suelo de bajo contenido de materia orgánica las remociones variaron desde el 20 % hasta el 97 % a lo largo del experimento. A pesar de esto, el análisis estadístico (Anexo 2) no mostró diferencias significativas debidas al contenido de materia orgánica en los suelos, por lo que no se puede confirmar su influencia sobre la adsorción del compuesto. Sin embargo, diferentes autores (Xing, *et al.*, 2001; Jacobsen, *et al.*, 2004; Roberts, *et al.*, 2006) establecen que la MO, favorece la adsorción del contaminante a la fase sólida. Esta alta remoción se atribuye a la constante de partición octanol-agua ( $K_{ow}$ ) del compuesto: 3.28, el cual indica que éste tiende a asociarse a la materia orgánica, sobre todo a pH's neutros, sin importar el contenido de materia orgánica presente (Xing, *et al.*, 2001).

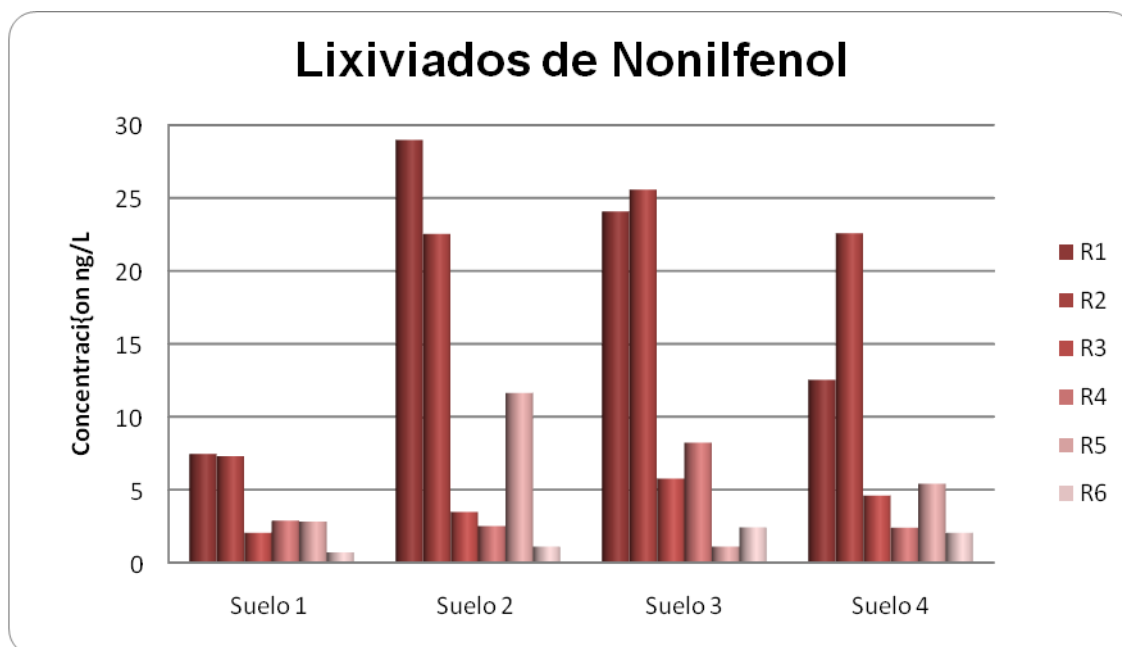


Figura 6.2 Concentración de nonilfenoles en los lixiviados de suelos del experimento.

La Figura 6.2 presenta las concentraciones de nonilfenoles determinadas en los lixiviados de las columnas de suelo con diferentes contenidos de arcilla (Suelo 1, 32 %; Suelo 2, 28 %; Suelo 3, 49 % y Suelo 4, 42 %). Se observa que los suelos con un contenido menor de arcilla favorecen la adsorción de nonilfenoles, lo que se corrobora con el análisis estadístico (Anexo 2). En dicho análisis se demostró que si hubieron diferencias significativas en la remoción del compuesto debida al contenido de arcillas en al menos tres riegos; por lo que se puede considerar que este factor tiene influencia sobre la adsorción de este compuesto, tendiendo a ser menos móvil en suelos con contenidos bajos de arcilla. Esto se confirma observando el comportamiento de los suelos 1 y 3 en la Figura 6.2. Los suelos con 32 % de arcilla y 7.3 % de MO permitieron una remoción del 98 % de este compuesto, en un estudio donde el contenido de arcilla oscilaba entre el 4 y 17 %, la mayor concentración de este compuesto se encontró en los primeros 5 cm de suelo (Vikelsee, *et al.*, 2002). Aunado a esto, este compuesto se considera ligeramente móvil ya que se ha observado que el 99% de la retención de compuesto ocurre en los primeros 30 cm de los suelos (Soares, *et al.*, 2008). En este estudio no se correlacionó la concentración de arcillas con la presencia de los nonilfenoles en los lixiviados.

La remoción de este compuesto en columnas estériles (87 - 98 %) fue ligeramente menor a la observada en las columnas no estériles (92 - 99 %) (Acosta, 2010), la biodegradación es un factor limita la presencia de este compuesto en los suelos.

### 6.3.2 Triclosán

La concentración de triclosán añadida en cada riego por medio del agua de alimentación fue de 3.3 µg/L. La Figura 6.3 presenta el efecto del contenido de MO sobre la remoción de este compuesto. La mayor remoción (99%) se obtuvo en suelos con un contenido mayor del mismo (Suelos 1 y 3), mientras que para contenidos bajos, la remoción observada fue del 96 %. Durante toda la experimentación la remoción de triclosán fue mayor al 95 %, por lo que se puede considerar que no hubo variación en la capacidad de remoción del triclosán en función con el tiempo y del contenido de MO. Así mismo sólo se encontraron diferencias significativas en la remoción del contaminante durante el riego 3 debido al efecto de la materia orgánica y de arcilla (Anexo 2).

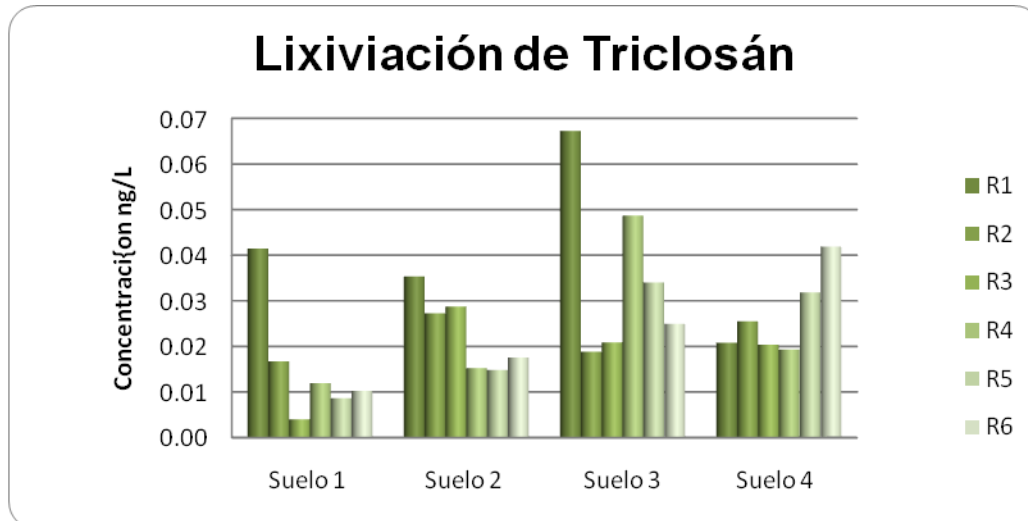


Figura 6.3 Concentración de triclosán en los lixiviados de los suelos bajo experimentación

La remoción de triclosán observada en todos los suelos sugiere la gran afinidad de este compuesto de asociarse con los suelos (independiente del contenido de MO).

En la Figura 6.3 se pueden comparar las concentraciones encontradas en los lixiviados de los suelos con distintos contenidos de arcilla (Suelos 1 y 2 contra Suelos 3 y 4). En ésta se puede apreciar que, presumiblemente, el contenido de materia orgánica, y no la arcilla, es la que favorece la adsorción del triclosán en el sistema. En este caso la remoción del suelo con un menor contenido de arcilla fue de 98.9 % y el suelo con mayor contenido de arcilla fue de 99.5 %, donde la diferencia de remoción es mínima.

Por ello, durante todo el experimento se observó que el triclosán presentó una remoción entre 95 % y 99 %. Esto se debe a las características químicas propias de un compuesto lipofílico log Kow 4.76, poca afinidad a permanecer en solución en agua (Allmyr, *et al.*, 2008), lo que permite su fuerte adsorción a fases hidrofóbicas de la MO.

De acuerdo con Acosta (2010), en los suelos no estériles la remoción del compuesto durante toda la experimentación en suelos no estériles fue mayor al 99 %, por lo que con ambos sistemas (estériles y no estériles) se observa una alta remoción, lo que permite estimar que la concentración de triclosán en los acuíferos debe ser muy baja. En efecto, en la zona del Valle de Tula, la concentración de este compuesto en el agua de pozos y norias se encontró por debajo del límite de detección, y en los sitios donde fue posible determinar la concentración de este compuesto, la mayor concentración fue de 2.4 ng/L (Chávez, *et al.*, 2011).

Las remociones alcanzadas en el sistema de columnas, fueron similares a las reportadas por Federle, *et al.*, (2002), para el tratamiento de aguas residuales con sistemas de lodos activados, quienes reportan remociones superiores al 98.5 %. Por su lado, Singer, *et al.*, (2002), reportan remociones de 94 % en plantas de tratamiento de aguas residuales, mientras que Stasinakis, *et al.*, (2008), reporta remociones superiores a 90% en los sistemas de tratamiento de aguas residuales, donde consideró que el compuesto se asocia con los lodos biológicos.



### 6.3.3 Ibuprofeno

En la alimentación, la concentración de ibuprofeno para cada riego fue de 6.5 µg/L, mientras que las concentraciones de ibuprofeno recolectadas en los lixiviados se representan en la Figura 6.4, en donde se muestra el efecto que tuvo la MO sobre su remoción. El suelo 1 con mayor contenido de materia orgánica (7.3 %) fue capaz de remover un 64 % de este contaminante, mientras que el suelo 2 con bajo contenido de MO (3.4 %) mostró una remoción promedio del 46.5 %. De acuerdo con los resultados del análisis estadístico (Anexo 2), se determinó la existencia de diferencias significativas entre cada suelo en la remoción de los contaminantes; y dicha diferencia fue referida al efecto de la materia orgánica presente en los suelos, ya que se sabe que este compuesto presenta una alta adsorción al carbono orgánico particulado (Tixier, *et al.*, 2003), por lo que se puede discernir que una fracción importante de la materia orgánica puede estar constituida de este tipo de carbono orgánico. La baja adsorción mostrada en la experimentación se debe a que este compuesto es fácilmente degradable bajo condiciones aerobias (mayor a 90 %) (Scheytt, *et al.*, 2005). Acosta (2010) reporta para este compuesto y misma clase de suelo una biodegradación de 97 %.

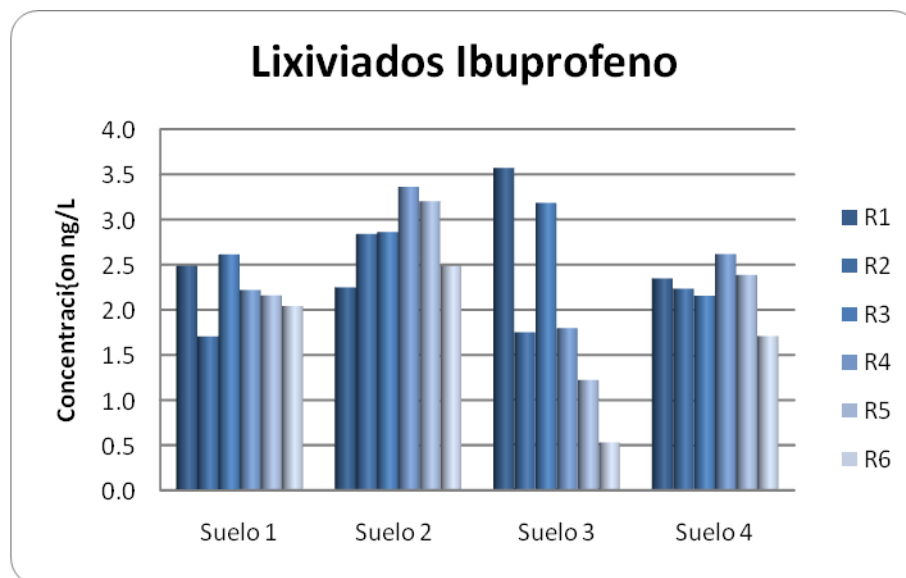


Figura 6.4 Concentración de Ibuprofeno en los lixiviados de suelos bajo experimentación (ng/L)

En la Figura 6.4 las concentraciones de ibuprofeno cuantificadas en los lixiviados de los suelos 2 y 4, con un similar contenido de materia orgánica (2.8 – 3.4 %) y diferente

contenido de arcilla (28 y 42 %). Durante los 6 riegos, se observó una menor remoción de ibuprofeno (entre 50 y 70 %; 2.3 a 3.3 ng/L respectivamente), en los lixiviados del suelos 1 y 2 con menor contenido de arcillas; mientras que en los suelos con alto contenido de arcilla, la remoción del contaminante fue de 52 a 86 % (1.7 a 2.6 ng/L) lo que supone que altos contenidos arcilla favorecen la remoción de este contaminante.

El suelo 3, con un contenido de arcilla de 49 % fue el que presentó la mayor remoción del contaminante (92 %). El análisis estadístico realizado a los riegos 5 y 6 mostrarán diferencias significativas debidas al contenido de arcilla, lo que evidencia que la adsorción del ibuprofeno es afectada por el contenido de arcillas. En el caso del Valle de Tula la clase predominante de arcillas fueron las Esmeclíticas (Siebe y Cifuentes, 1995), clase a la cual pertenecen las arcillas montmorillonita. La capa de grupos hidroxilo (-OH) que éstas tienen, presenta una fuerte asociación con el grupo carboxilo (-COO<sup>-</sup>) del ibuprofeno probablemente debida a un proceso doble capa de adsorción (Xu, *et al.*, 2006), lo cual refuerza la hipótesis que el contenido de arcilla mejora la adsorción de este compuesto al suelo del Valle de Tula.

De acuerdo con los resultados obtenidos, en los que se observó una importante remoción del ibuprofeno (92 %) en el suelo con el mayor contenido de arcillas y el segundo mayor contenido de materia orgánica (49 % y 6.1 % respectivamente). Se puede considerar que el contenido de arcillas estará afectando en mayor medida la adsorción de este compuesto en el suelo. El suelo con mayor contenido de materia orgánica (7.3 %) presentó una remoción máxima de 74 %.

En general, el suelo que tuvo la menor remoción fue el número 2 debido a que presentó un menor contenido de arcillas (28 %) y el pH más alto (7.8), al cual se favorece la ionización del ibuprofeno y limita la asociación del mismo con el suelo (Urase y Kikuta, 2005; Siemens *et al.*, 2008; Rauch-Williams *et al.*, 2010).

Estudios sobre adsorción de ibuprofeno, han reportado remociones de 96.3 % en suelo arenosos (Hua, *et al.*, 2003), 54 % en columnas de arena (Scheytt, *et al.*, 2006) y en suelos con altos contenidos de arena o limo no se detectó el contaminante en los lixiviados (Oppel, *et al.*, 2003). Otro estudio (Scheytt, *et al.*, 2005) sostiene que este compuesto

presenta una alta movilidad en sedimentos de acuíferos naturales que presentan contenidos bajos de carbono orgánico, ya que se determinaron coeficientes de adsorción ligeramente bajos (0.18 – 1.69) para valores de pH entre 4.0 y 7.0. La biodegradación de este compuesto no fue analizada en estos estudios.

### 6.3.4 Naproxeno

La concentración de naproxeno alimentada en cada riego fue 25.4 µg/L. La Figura 6.5 presenta las concentraciones de naproxeno cuantificadas en los lixiviados de las columnas con distintos contenidos de MO. El suelo 1 con mayor contenido de MO presentó una remoción promedio de 70.5 %, mientras que en el suelo 2 con menor contenido de MO la remoción promedio fue de tan sólo 54 %. Estadísticamente, sólo en los riegos 5 y 6 (anexo 2) se presentaron diferencias significativas en relación al contenido de MO de los suelos, siendo la remoción directamente proporcional al incremento de la MO.

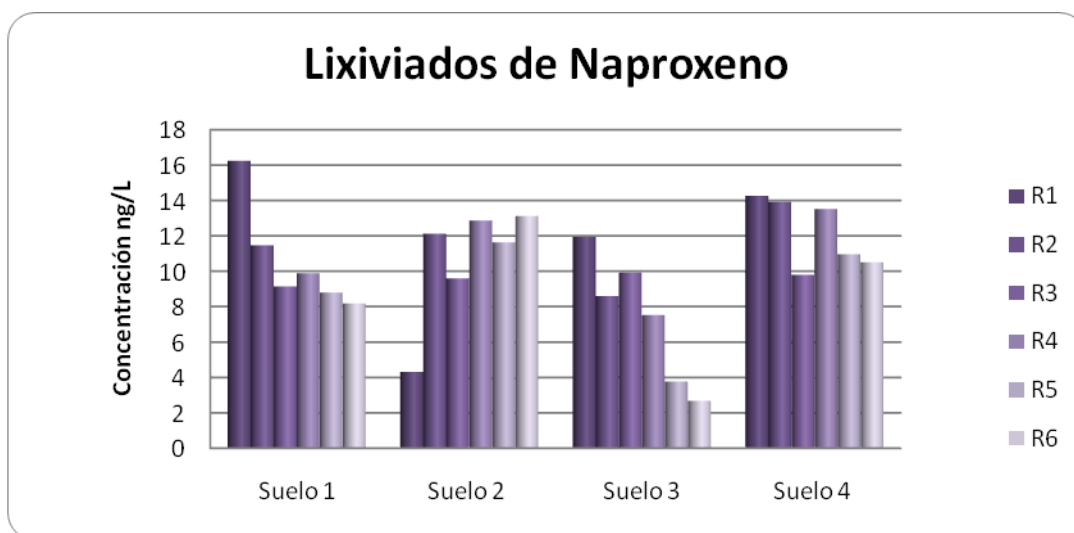


Figura 6.5 Concentración de naproxeno en los lixiviados de suelos bajo estudio

En la Figura 6.5 se observa el efecto debido al contenido de arcilla sobre la remoción de naproxeno. El suelo 3 con un contenido mayor presentó una remoción promedio del 70.5 %, mientras que el suelo 1 con un contenido menor de arcilla sólo removió en promedio el 56 %. La evaluación estadística (Anexo 2) indica que en los riegos 5 y 6 hay una diferencia significativa en las remociones entre las concentraciones de arcilla, siendo más eficientes

los suelos con contenidos de arcilla altos. Esto se atribuye a que el grupo carboxilo del compuesto se une a los hidróxidos presentes en las arcillas por un proceso doble capa (Xu, *et al.*, 2006), mismo efecto que se presentó para el ibuprofeno.

En el quinto riego el suelo 3 presentó diferencias significativas de acuerdo al análisis tipo ANOVA realizado (Anexo 2) en la remoción de este compuesto. Este suelo tiene la particularidad de poseer la mayor cantidad de MO y arcilla, por lo que de acuerdo al análisis estadístico (Anexo 2) realizado se determinó que la variación de los dos factores mejoran la adsorción del compuesto. Sin embargo, algunos estudios consideran que la presencia de arcillas afecta en menor medida la adsorción de este compuesto, en comparación con la remoción aportada por el contenido de MO (Lin y Gan, 2011; Maoz y Chefetz, 2010).

Con base en el comportamiento de los lixiviados (Figura 6.5), se observó que el contenido de naproxeno disminuyó conforme fue avanzando el experimento. Esto puede deberse a una mayor presencia de sitios activos a los cuales este compuesto pudiera adsorberse, o a la variación del pH de solución del suelo, que no fue determinado periódicamente, ya que se variaría la masa de las columnas. De acuerdo con Lin y Gan (2011), este compuesto es susceptible a las variaciones de pH, ya que conforme aumenta el pH de la solución, el naproxeno presentará una mayor adsorción a los suelos.

El suelo 3 con un contenido mayor de arcilla logró las mejores remociones para este compuesto (entre 53 y 85 %), remociones que coinciden con lo reportado por Monteiro y Boxall (2009); sin embargo, para suelos arcillosos, consideraron que el principal mecanismo de remoción que actúa sobre este compuesto es la biodegradación. Acosta (2010) encontró diferencias significativas en la remoción de este compuesto entre columnas estériles y no estériles, siendo estas últimas las que removieron el compuesto entre un 60 y 97 % (concentración inicial de 25.4 µg/L), mientras que Hua, *et al.*, (2003), reportaron remociones entre 76 a 100 % en suelos arenosos y no estériles alimentados con agua residual con una concentración inicial de 220 ng/L.

### 6.3.5 Diclofenaco

La concentración de diclofenaco añadida en cada evento de riego fue de 2.7 µg/L. En la Figura 6.6 se representan las concentraciones de diclofenaco en los lixiviados de columnas de los cuatro suelos bajo estudio. En ambos suelos no se evidenciaba la relación del efecto de la MO sobre la adsorción de los compuestos, ya que ambos suelos presentan un comportamiento similar. Basados en el análisis estadístico (Anexo 2), sólo se puede establecer que en el Riego 6 se presentaron diferencias significativas en las remociones debidas al contenido de materia orgánica, donde la remoción fue del 97 % para el suelo 3 con 6.1 % de materia orgánica y 86 % para suelo 4 con 2.8 % de materia orgánica. El suelo con alto contenido de materia orgánica posee un pH moderadamente alcalino, lo cual favorece la remoción de diclofenaco ya que a este pH se promueve la formación de puentes entre cationes de calcio y magnesio, presentes en el suelo, y el diclofenaco presente en la solución (Lützon, *et al.*, 2006).

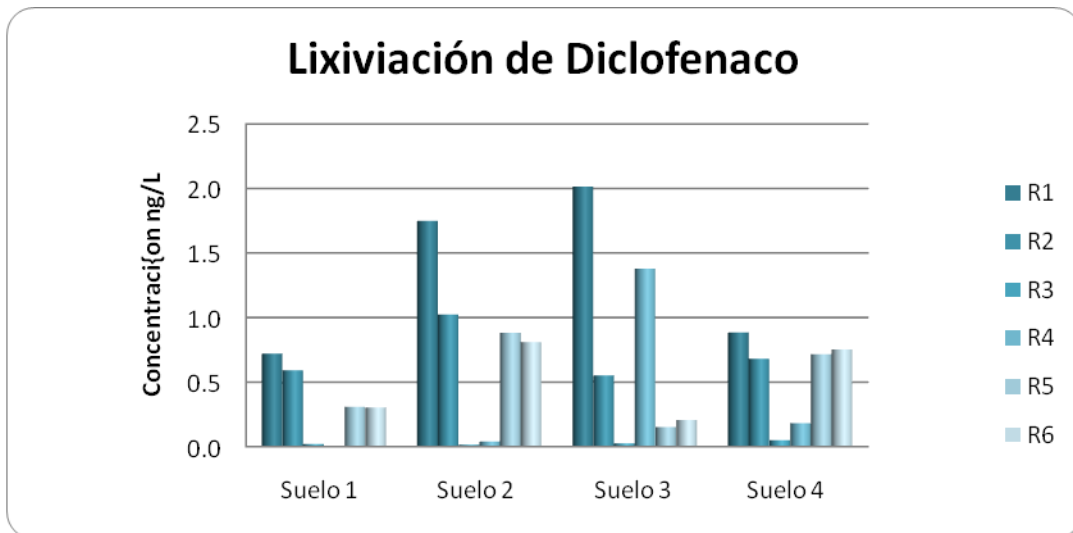


Figura 6.6 Concentración de diclofenaco en los lixiviados de los suelos bajo estudio.

La Figura 6.6 presenta las concentraciones de diclofenaco en los lixiviados de las columnas de los cuatro suelos. Similar al caso de la materia orgánica, el efecto sobre la presencia de arcilla en los suelos no resultó evidente. La movilidad del diclofenaco podría asociarse con el contenido de arcillas del suelo, ya que se observa una mayor lixiviación del compuesto en aquellos suelos que tienen un mayor contenido de arcilla. Por ende, se concluye que la adsorción del diclofenaco es el fenómeno que predomina durante el tratamiento.

Acosta (2010) reporta una remoción del 60 % de este compuesto en columnas no estériles, presumiblemente atribuída a la biodegradación, coincidiendo con Scheytt, *et al.*, (2005) que mencionan que este compuesto es biodegradable en un 60 %.

De acuerdo con Tixier, *et al.*, (2003), este compuesto es altamente fotodegradable, lo que es irrelevante para este estudio, ya que la experimentación se realizó en ausencia de luz.

En los suelos con un contenido bajo de arcilla, presentó una remoción mayor al 65 % durante todo el estudio. Debido a que a pH's altos este contaminante tiene una menor asociación con los componentes del suelo cargados negativamente (arcillas), por lo que en pH's neutros o alcalinos se promueve la movilidad de este compuesto. Por lo tanto, a menores contenidos de arcillas, hay una menor asociación del compuesto.

## 6.4 Contenido de contaminantes emergentes en suelos

La determinación de los compuestos orgánicos en los cuatro suelos evaluados se realizó como parte de la caracterización inicial y final de la experimentación.

### 6.4.1 Determinación del contenido inicial de contaminantes emergentes

La Figura 6.7 presenta la concentración de los contaminantes bajo estudio determinados en los suelos antes de aplicar los riegos con agua dopada. Una concentración mayor de nonilfenoles fue determinada en los cuatro suelos con relación a los otros contaminantes emergentes aplicados. Entre los suelos se presentó una diferencia significativa en el contenido de nonilfenoles (174 ng/g), triclosán (12 ng/g) e ibuprofeno (0.16 ng/g), determinados en suelo con un contenido de MO de 7.4 % y de arcilla de 32 %, con relación a las concentraciones determinadas en los otros suelos (Anexo 2). De acuerdo al análisis estadístico, la diferencia se atribuye a un contenido de MO alto y de arcilla baja. Por otra parte, éste fue el único suelo que presentó una ligera diferencia en el pH (7.3). Esta

variación promueve la variación de la química del suelo la cuál puede influenciar en la adsorción hacia el suelo de los contaminantes, con relación a los compuestos fenólicos, modifica su afinidad a la materia orgánica y en el caso del ibuprofeno disminuye su asociación a la misma, todo esto asociado al pKa de los compuestos respectivamente (McCathy *et al.*, 2000; Lorphensri, *et al.*, 2006; Scheytt *et al.*, 2005 y Rodríguez, 2004).

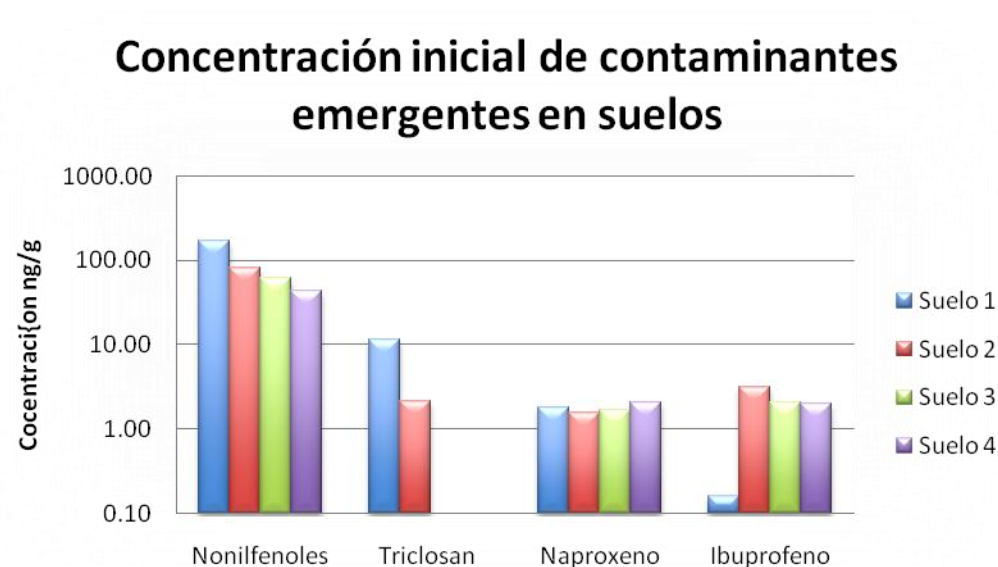


Figura 6.7 Concentración en escala logarítmica de los Compuestos orgánicos emergentes en suelo antes de la alimentación con agua dopada (ng/g)

Las altas concentraciones de nonilfenoles encontradas en los suelos bajo estudio se asocian a que éste presenta una alta depositación atmosférica, aunado a las altas concentraciones encontradas en el agua residual, por otra parte cerca del 10 % del nonilfenoles que se produce en el mundo se encuentra en los suelos (Düring, *et al.*, 2002). Presenta una alta afinidad a los suelos con pH's neutros y biodegradación media (Stasinakis, *et al.*, 2008). En estudios previos del Valle de Tula se han reportado concentraciones de 70 - 85 ng/g en la zona superficial del suelo y de 5 y 60 ng/g en el segundo horizonte del suelo (Durán, 2009), resultados que concuerdan con los obtenidos en este estudio.

El triclosán sólo se pudo observar en el suelo con un contenido de MO de 7.3 % y de arcilla de 32 %, ya que en los otros suelos se encontró por debajo del límite de detección (1.0 ng/g). La concentración determinada (12.0 ng/g) fue similar a las reportadas por Durán

(2009) en suelos de la misma zona de estudio (14.8 y 12.2 ng/g). Por otra parte, se considera que este compuesto es adsorbido entre un 30 y 50 % por los suelos y el resto quizá puede ser biotransformado (Singer, *et al.*, 2002), siendo ésta la razón de la baja presencia del compuesto en los suelos. La presencia de este compuesto en el suelo con un contenido de MO de 7.3 % y arcilla 32 %, se relaciona con un alto contenido de MO, debido al alto coeficiente octanol-agua (4.48) el cual indica que este compuesto presenta una mayor tendencia a asociarse a la fase orgánica de los suelos.

El ibuprofeno fue determinado en el suelo 1 en una concentración menor, este suelo posee contenidos bajos de materia orgánica y de arcilla. De acuerdo a las características fisicoquímicas de este compuesto se sabe que es altamente móvil (Pounds, *et al.*, 2008), a pH alto (pKa 4.9) generalmente se encuentra ionizado y es altamente hidrófilico (Arriaga, *et al.*, 2008).

Con relación al contenido de naproxeno en los suelos, no se observaron diferencias significativas entre los tipos de suelo (Anexo 2). La baja concentración encontrada de este contaminante es atribuida a que es un compuesto altamente móvil a pH's neutros (Urase y Kikuta, 2005). Las principales vías de remoción fueron la fotodegradación y la biodegradación (Tixier, *et al.*, 2003 y Acosta, 2010). Las concentraciones de naproxeno determinadas en los suelos (1.6 - 2.0 ng/g) fueron ligeramente mayores a las reportadas (0.27- 0.43 ng/g) en trabajos previos realizados en la misma zona de estudio (Duran, 2009), esta variación se relaciona con el proceso de biodegradación (Monteiro y Boxall, 2009) ya que la toma de muestra de suelos se llevó a cabo un día después del riego.

El diclofenaco fue cuantificado por debajo del límite de detección en todos los suelos, presumiblemente, debido a la fotodegradación del compuesto (Tixier, *et al.*, 2003) y a que el pH neutro o ligeramente alcalino de este suelo reduce su adsorción, siendo un compuesto altamente móvil bajo estas condiciones. La biodegradación de este compuesto se da en condiciones anóxicas (Zhang, *et al.*, 2008). La ausencia de este compuesto en el suelo puede atribuirse a su fotodegradación y a su alta movilidad bajo las condiciones que el suelo presenta.

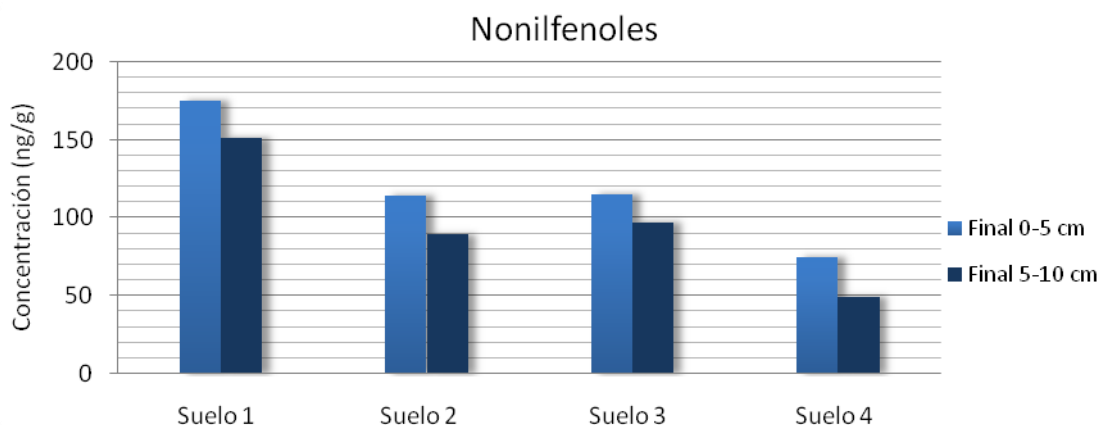


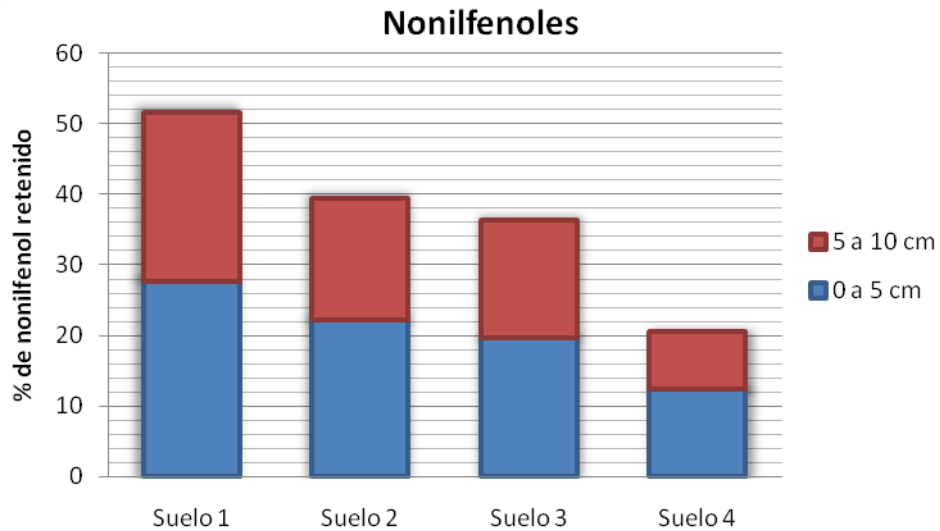
## 6.4.2 Determinación del contenido final de contaminantes emergentes

Con la finalidad de comprobar que los compuestos emergentes fueron adsorbidos en el suelo, se determinó su contenido al final de la experimentación. Para observar el comportamiento de los contaminantes en función de su profundidad y realizar un balance de masa de compuestos, cada columna se cortó en secciones de 0 a 5 cm y de 5 a 10 cm, observando el comportamiento de los contaminantes en función de la profundidad para posteriormente realizar un balance de masa.

En general, se encontró una adsorción de los contaminantes en el siguiente orden nonilfenoles>triclosán>diclofenaco>naproxeno>ibuprofeno. El contenido de cada compuesto encontrado fue variable, comportamiento que fue atribuido tanto a las características fisicoquímicas del compuesto como a las propiedades intrínsecas del suelo (MO y arcilla).

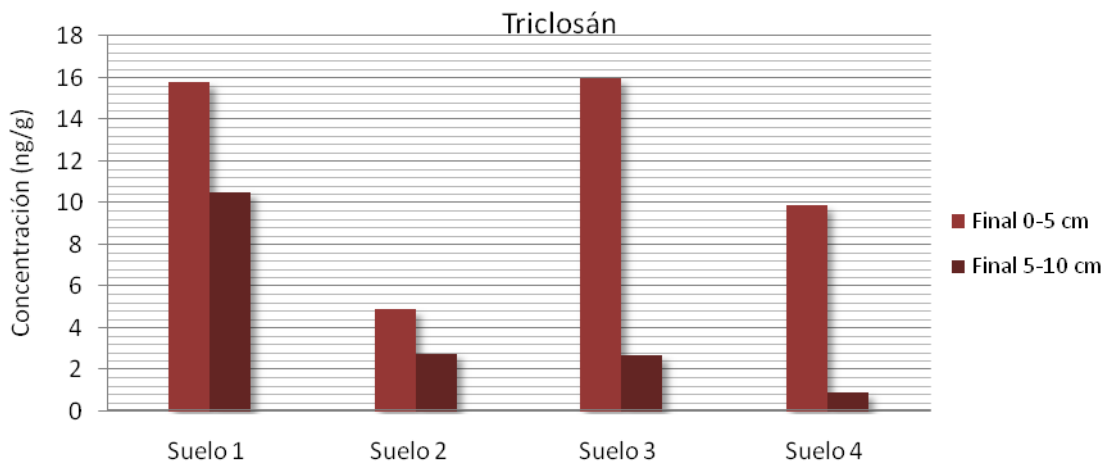
Los compuestos fenólicos como el nonilfenoles y el triclosán, fueron retenidos principalmente en la parte superior de la columna. Para el nonilfenoles, una concentración de 174.9 ng/g fue determinada en los primeros 5 cm del suelo con alto contenido de MO (7.3 %) disminuyendo la concentración a 151.5 ng/g en el intervalo 5 - 10 cm del mismo suelo. La mínima adsorción de este compuesto fue determinada en suelos con un bajo contenido de MO (2.8 %) y entre los 5 y 10 cm del suelo con una concentración de 49.51 ng/g (2 veces menor con relación a la mayor determinada) (Figura 6.8).

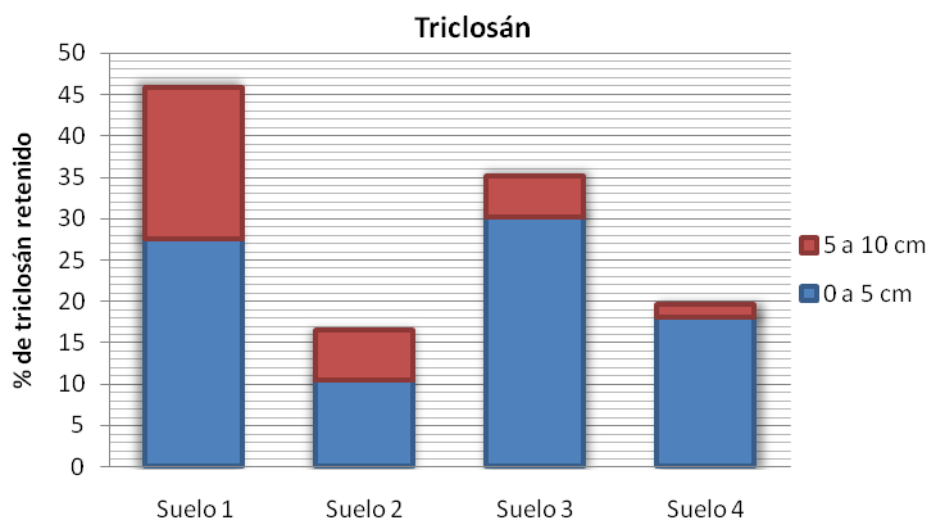




**Figura 6.8** Concentración final de Nonilfenoles en suelos y porcentaje de contaminante retenido en suelos a las dos profundidades

En el caso del triclosán los suelos superficiales (< 5 cm) con un alto contenido de MO (6.8 %) (Suelo 1 y 3) presentaron una mayor adsorción (16 y 15.9 ng/g respectivamente). En contraparte, las menores concentraciones se determinaron entre los 5 – 10 cm de profundidad en el suelo con menor contenido de MO (2.8 %) y contenido alto de arcilla (42 %), donde la concentración del contaminante estuvo por debajo del límite de detección. Las concentraciones de triclosán determinadas en todos los suelos al final de la experimentación se presentan en la Figura 6.13b.





**Figura 6.9** Determinación final de triclosán en suelos y porcentaje de Triclosán retenido en los suelos a diferente profundidad

Las diferencias encontradas en la adsorción de estos compuestos al suelo, se deben al carácter lipofílico que presentan el nonilfenoles y el triclosán, lo que permite la adsorción de estos contaminantes a los horizontes superiores en los suelos (Ahel y Giger, 1993). Esto se corroborará con el análisis estadístico, donde se determinaron diferencias significativas en la presencia de estos compuestos entre la parte superior de las columnas y la inferior (Anexo 2).

La retención del nonilfenoles y triclosán, presentarán un comportamiento similar en los suelos, donde la retención de estos compuestos se asoció con el contenido alto de materia orgánica. De acuerdo al análisis estadístico, sólo se observaron diferencias significativas entre el suelo con un 2.8 % MO y 42 % arcilla y en los demás suelos en la zona de 5-10 cm de la columna; Asociando esta diferencia al contenido de MO y de arcilla (Anexo 2).

En el caso de los compuestos ácidos: diclofenaco, naproxeno e ibuprofeno, éstos presentaron comportamientos distintos a los compuestos fenólicos. El diclofenaco, presentó una mayor concentración en la zona baja de las columnas (5 – 10 cm) de los suelos 1, 2 y 3, el suelo 2 presentó la mayor concentración del contaminante (20.3 ng/g zona baja y 12.09 zona superficial), el cual presentó un contenido bajo de MO (3.4 %) y arcilla (28 %).

En el suelo 4, con un contenido de MO de 2.8 % y arcilla de 42 % se observó un comportamiento contrario a los otros suelos, debido a que presentó una mayor retención de diclofenaco (15.34 ng/g) en la zona superficial de la columna. Esto puede deberse a la baja concentración de MO que presentaban los suelos y que a su vez permitió que las arcillas esmectitas, presentes en los suelos del Valle de Tula, limitaran la lixiviación del compuesto a la zona baja de la columna (Figura 6.10). De esta manera se podría considerar que el contenido de arcilla tendría efecto en la retención de este compuesto; de acuerdo al análisis estadístico no se encontraron diferencias significativas en la remoción de diclofenaco entre suelos y alturas.

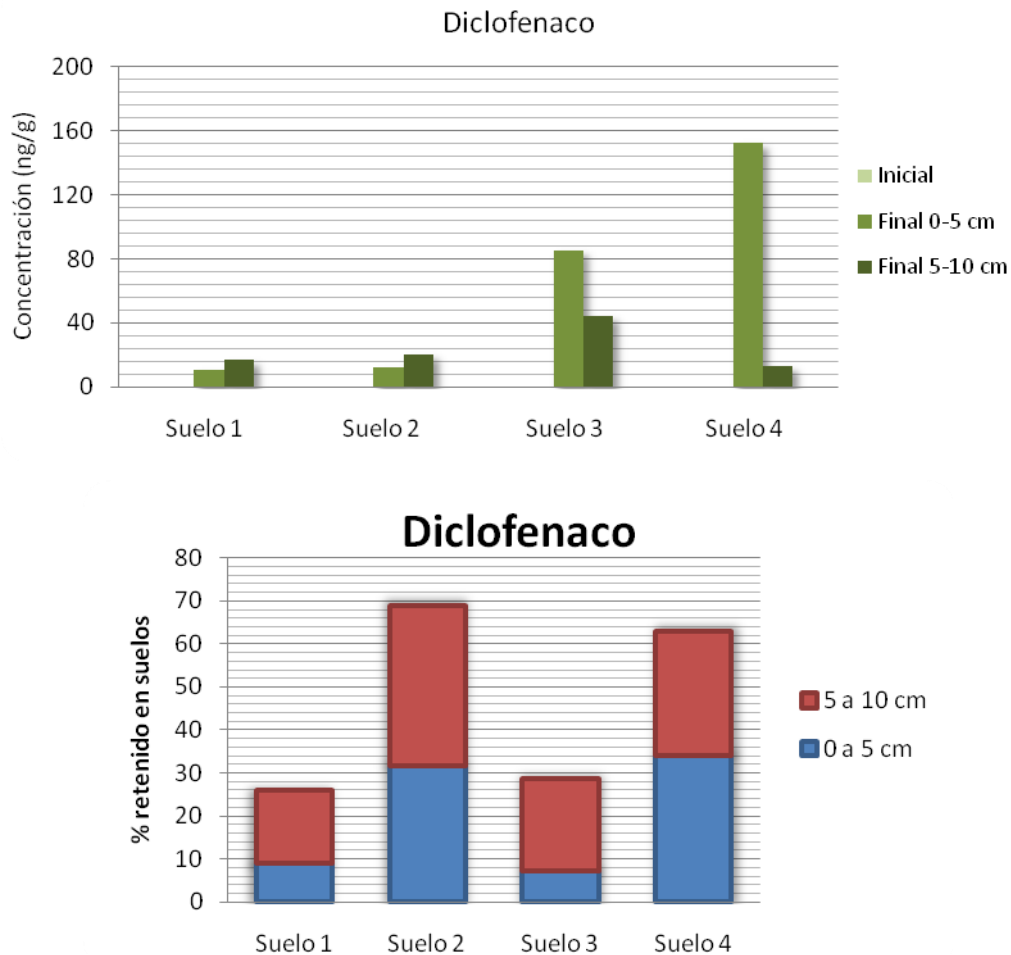


Figura 6.10 Acumulación de diclofenaco en suelos y porcentaje retenido

Con relación al naproxeno, se encontró mayormente retenido en la parte superior del suelo con contenidos altos de MO (24.6 ng/g), mientras que la menor retención (3.9-5.1 ng/g) se presentó en los suelos con contenidos altos de arcilla (42 y 49 %), en los cuales la concentración se mantuvo constante a lo largo de la columna, por lo que se presume que la presencia de arcillas disminuye la retención de este compuesto en el suelo.

En los suelos con contenidos bajos de arcilla se observaron variaciones entre el naproxeno retenido en la parte superior e inferior de las columnas, donde el suelo con mayor contenido de MO (7.3 %) presentó la mayor concentración en la parte baja de la columna, mientras que en el suelo con MO 3.4 % presentó la mayor concentración la cual se determinó en la parte alta de las columnas (Figura 6.11).

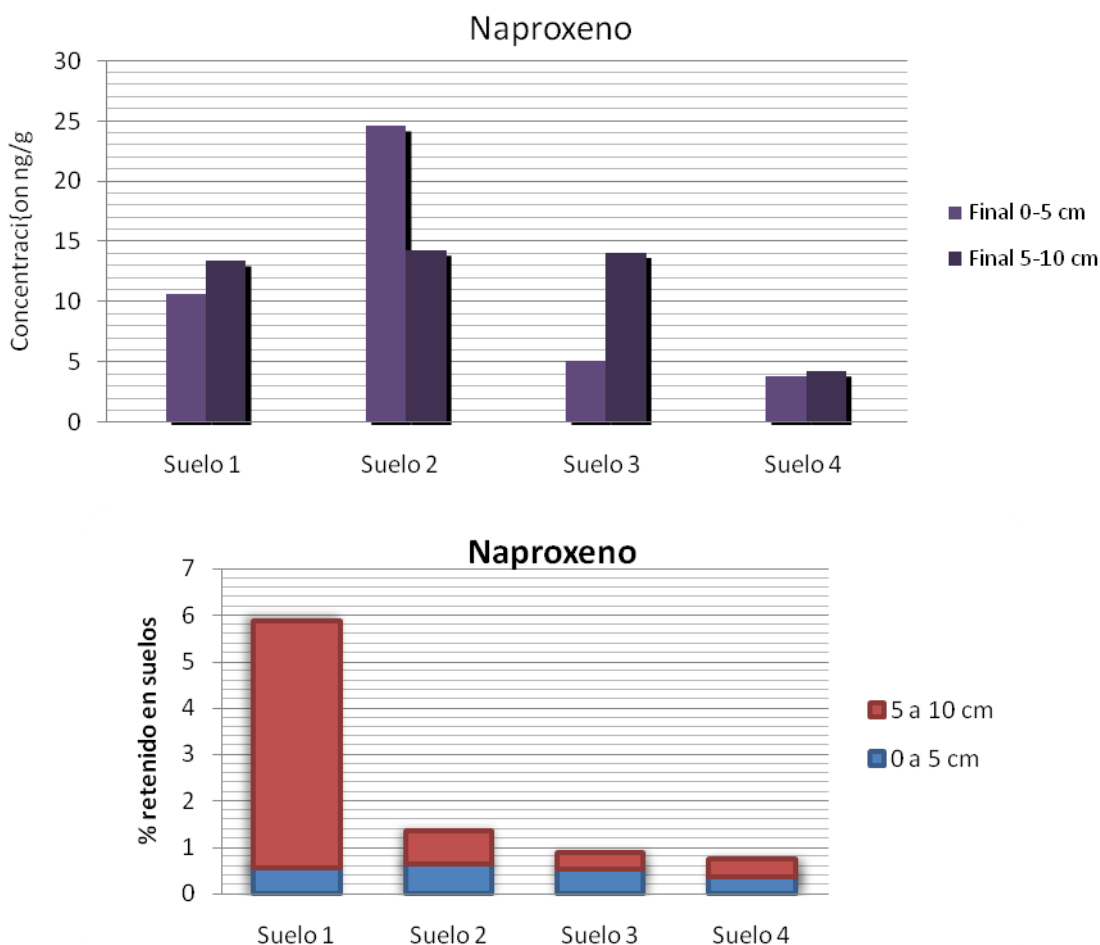


Figura 6.11 Acumulación de naproxeno en suelos y porcentaje retenido en función de la profundidad

En el caso del diclofenaco se encontró una mayor retención en los suelos que tenían un contenido bajo de MO, sin embargo, no se encontraron diferencias significativas entre suelos y profundidad. El efecto observado fue relacionado con el carácter hidrofílico que este compuesto presenta, reduciendo el contenido en los suelos con contenidos altos de MO, asimismo este compuesto a pH's neutros se encuentra ionizado, liberando los iones carboxilo del diclofenaco, los cuales se unen a los iones hidroxilo de las arcillas esmectitas, predominantes en el Valle de Tula (Siebe, *et al.*, 1994), por lo cual se presentó una mejor retención en los suelos con contenido alto de arcilla.

El naproxeno fue el contaminante más retenido en las columnas con un contenido bajo de arcilla y de acuerdo con el análisis estadístico, se encontraron diferencias significativas en la remoción del naproxeno atribuido al contenido de arcillas de los suelos de la parte superficial (Anexo 2), por lo que el contenido de arcilla bajo mejorará la remoción de este compuesto en los suelos.

En casi todos los casos la adsorción del ibuprofeno (Figura 6.12) fue marginal, lo cual supone que existen otros efectos como la fotodegradación y biodegradación, los cuales propician la remoción de este compuesto (Tixier, *et al.*, 2003). El suelo 1 fue el único que presentó una concentración mayor de ibuprofeno al final de la experimentación. En los demás suelos se observó una clara reducción de 4 a 6 veces la concentración inicial del compuesto. Al final de la experimentación la concentración en el suelo 1 (MO 7.3 % y arcilla 32 %) fue de 0.6 ng/g en toda la columna de suelo y fue el único suelo donde se presentó una acumulación del contaminante. En los otros suelos se determinaron concentraciones alrededor de los 0.5 ng/g de suelo, no encontrándose acumulación de este contaminante en los suelos al final de la experimentación, considerando la no saturación del sistema en los seis meses de operación. La menor concentración (0.35 ng/g) fue determinada en el suelo con la menor concentración de MO 2.8%, pudiendo ser éste el factor el que presentó un mayor efecto en la retención del compuesto.

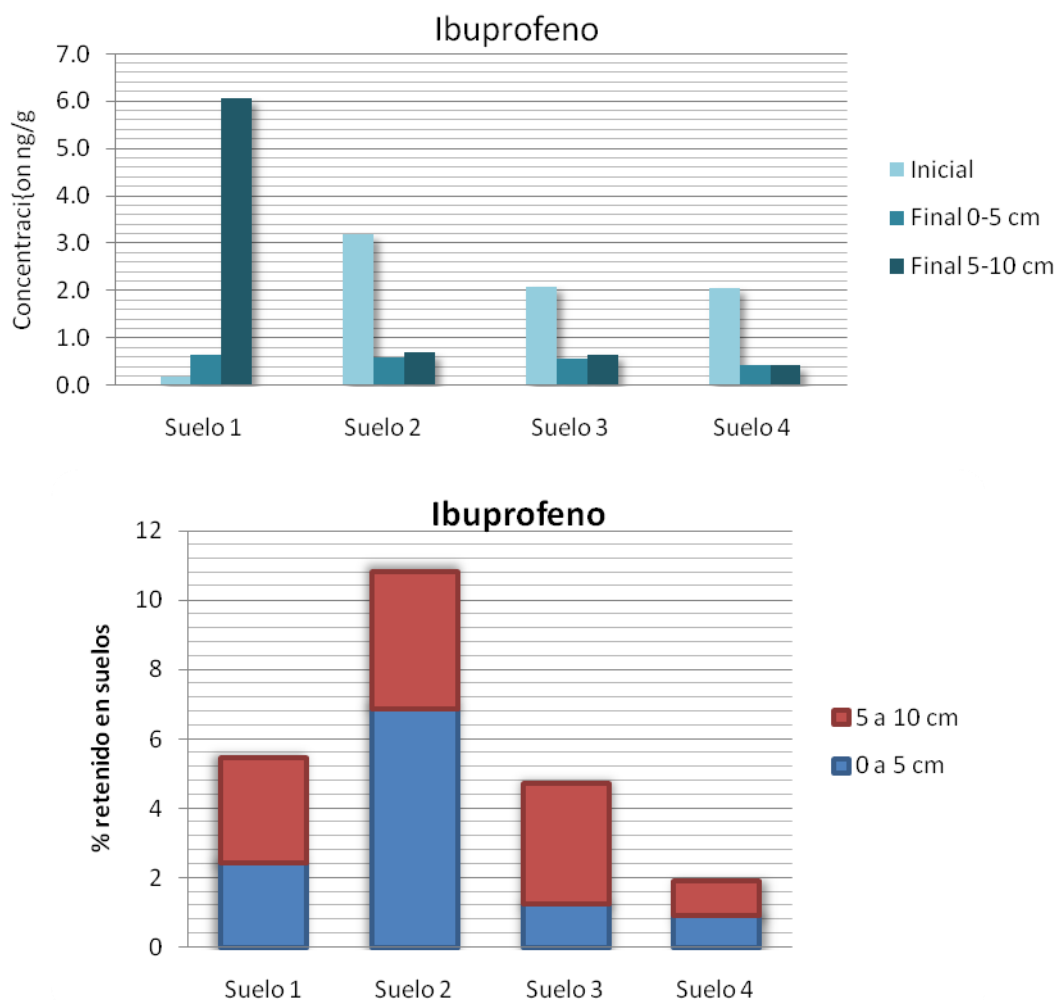


Figura 6.12 Determinación de Ibuprofeno en suelos y porcentaje retenido en suelos de acuerdo a su profundidad

De acuerdo al análisis estadístico se encontraron diferencias significativas en relación a la presencia de arcillas en el suelo, por lo que se concluye que la concentración de arcilla tiene un efecto en la remoción de CO en los suelos, aunque en la Figura 6.15 no sean las diferencias perceptibles.

Con lo expuesto con anterioridad se establece que para la zona del Valle de Tula con similares características de suelo, la mayor migración hacia los acuíferos será, por contaminantes ácidos (diclofenaco, naproxeno e ibuprofeno). Sin embargo, de acuerdo con Chávez, *et al.*, (2011), éstos no fueron encontrados en pozos o norias de la zona del Valle de Tula, por lo que sugiere la existencia de otros mecanismos de remoción como la biodegradación reportada por Acosta (2010). En el caso de los contaminantes fenólicos

(nonilfenoles y triclosán) se observa una alta retención y la cantidad de éstos que pudiera llegar al acuífero sería mínima, mismo que se corrobora con lo determinado por Gibson, *et al.*, (2007) y Chávez, *et al.*, (2011), quienes reportaron la concentración de estos compuestos por debajo del límite de detección, tanto en agua de pozos de abastecimiento como en norias.

## 6.5 Balance de Masas de la Investigación

En el presente apartado se presenta el balance de materia general y particular de esta investigación. Es importante considerar, que este balance de masa se determinó considerando que el balance de materia se realiza a un sistema en lotes, ya que solo se consideran las concentraciones iniciales, finales de suelo y la cantidad total de contaminante removido de los suelos, sin reacción, con transferencia de materia (adsorción al suelo), y acumulación en el sistema para cada compuesto. En la Figura 6.13 se presenta el balance general de materia para el sistema y para cada compuesto.

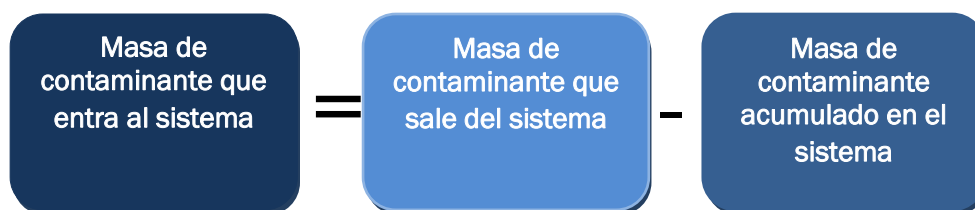


Figura 6.13 Balance General de Materia del Sistema

De acuerdo con este balance de materia, se determinó la masa de nonilfenoles, triclosán, ibuprofeno, naproxeno, y diclofenaco retenidos por el suelo, así como la masa de contaminante alimentado. Para discriminar la transformación debida a la biodegradación, el suelo de las columnas, previo y durante la experimentación, se mantuvo en condiciones estériles. Durante las fases de alimentación se realizaba en una zona estéril, mediante la utilización de mecheros bunsen dentro del área de microbiología del Laboratorio del Edificio 5, del Instituto de Ingeniería. Cuando no se alimentaban, permanecían selladas.

En el caso de los fenoles, se encontró que para el nonilfenoles se alimentó a cada columna de adsorción con un total de 60 µg. Aplicando la ecuación general de balance de masa



para este compuesto se determinó que el sistema fue capaz de remover un 90.4 % en el suelo 1, 72.1 % en el suelo 2, 67.5 % en el suelo 3 y finalmente 78.3 % en el suelo 4. La máxima adsorción de este compuesto queda representada por los suelos con alto contenido de MO (7.3 %) y un contenido de arcilla media (32 %). En contraparte, el suelo 4 (2.4% MO y 32 % arcilla) fue el que presentó una mayor lixiviación de nonilfenoles, por lo que se puede considerar que la adsorción de este compuesto puede verse limitado a medida que disminuye el contenido de materia orgánica (Figura 6.14 y Tabla 6.4).

En el caso del triclosán, 5.45 µg fueron alimentados en cada una de las columnas, del cual en la salida del sistema se lixiviarón los contenidos mostrados en la Tabla 6.4. Con el balance general de masas se determinó que el sistema fue capaz de remover más del 99% en los suelos 2, 3 y 4, mientras que los suelos con un contenido de MO de 7.3% y de arcilla de 32% solo se removió en un 90%.

Contaminante	Alimentado µg	Recuperado µg			
		Suelo 1	Suelo 2	Suelo 3	Suelo 4
Nonilfenoles	60	5.76	16.7	19.5	13.0
Triclosan	5.45	0.26	0.11	0.07	0.52

Tabla 6.4 Masa de Nonilfenoles y Triclosán recuperada de los lixiviados

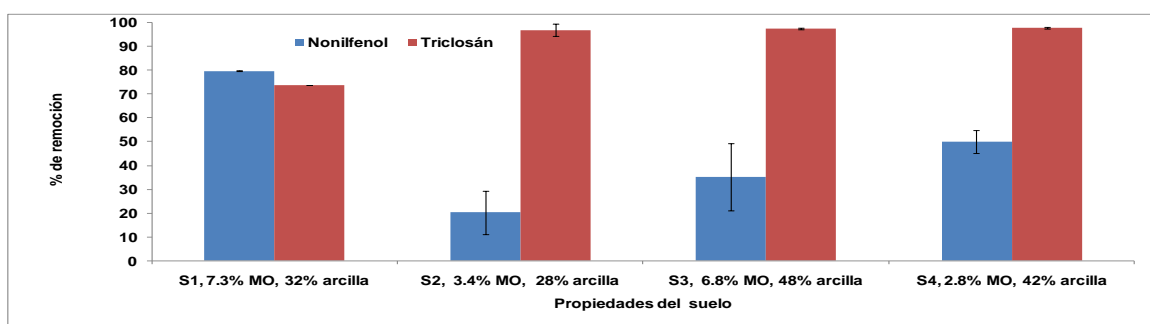


Figura 6.14 Eficiencias de adsorción de nonilfenoles y triclosán

La cantidad total de ibuprofeno que entró a cada una de las columnas de suelo fue de 11 µg, del cual a la salida del sistema se cuantificó una concentración total mostrada en la Tabla 6.5. Aplicando la ecuación general de balance de masa, para este compuesto se determinaron las siguientes eficiencias de remoción para cada uno de los suelos: 64.5 % para el primero, 46.5 % para el segundo, 67.6 % para el tercero, 63.4 % para el cuarto

suelo, de acuerdo con los datos presentes se establece que la adsorción del ibuprofeno se puede favorecer en suelo con concentraciones altas de materia orgánica y arcilla, y ésta se reduce conforme estas dos propiedades lo hacen (Figura 6.14).

Para el naproxeno, 42 µg fueron introducidos en el sistema de los cuales 17.5 µg se lixivió en el suelo 1, 18.3 µg en el suelo 2, 11.3 µg para el suelos 3 y 18.2 µg para el suelo 4 (Tabla 6.5), lo que se tradujo en un 56, 54, 71 y 54 % respectivamente. Ello indica que los suelos con alto contenido de materia orgánica (6.8 %) y altos contenido de arcillas (42 %) removieron en mayor grado este compuesto ácido.

Por otro lado, el diclofenaco que se incorporó al sistema de adsorción fue de 4.5 µg, lixiviando entre 0.5 y 3.4 µg (Tabla 6.5), aplicando la ecuación general del balance de masas para este compuesto se determinó que se removieron del sistema 92, 81, 67 y 62 % en los suelos 1, 2, 3, 4 respectivamente (Figura 6.15) siendo evidente que el suelo con un alto contenido de materia orgánica (7.3 %) y un contenido de arcilla medio (32 %) fue el que obtuvo una mejor adsorción. También se observa en la Figura 6.14 que los suelos con un bajo contenido de materia orgánica (2.8 %) fueron los que presentaron una adsorción mínima, por lo que se puede considerar que esta característica de suelo es la que más afecta la adsorción de esta clase de compuestos.

Contaminante	Alimentado µg	Recuperado µg			
		Suelo 1	Suelo 2	Suelo 3	Suelo 4
Ibuprofeno	11	3.6	4.7	2.8	3.3
Naproxeno	42	17.5	18.3	11.3	18.2
Diclofenaco	4.5	0.5	1.2	2.6	3.4

**Tabla 6.5 Masa de Ibuprofeno, Naproxeno y Diclofenaco recuperados de los lixiviados**

Con base en el balance de masas, se desarrolló la Tabla 6.6, en la cual se presentan los porcentajes de remoción de los compuestos estudiados en función de las características estudiadas de los suelos, estas características fueron ordenadas de menor a mayor, independientemente de la otra característica relacionada, con la finalidad de observar de una forma más clara la relación existente entre las características de los suelos y la remoción de los compuestos.

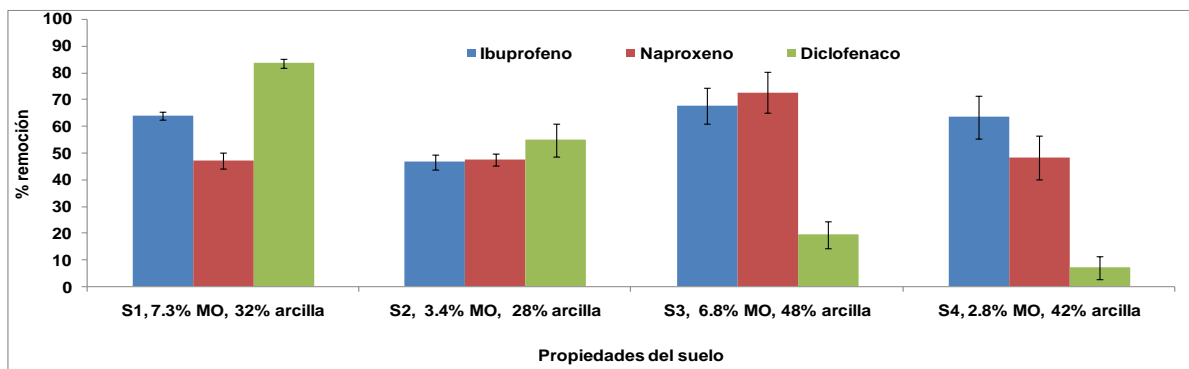


Figura 6.15 Eficiencias de adsorción del ibuprofeno, naproxeno y diclofenaco

De acuerdo con la Tabla 6.6 y 6 sólo se observaron claras relaciones de la remoción de los compuestos ácidos (Ibuprofeno, Naproxeno). El incremento de remoción del ibuprofeno fue directamente proporcional con el aumento del contenido de arcilla de los suelos (Figura 6.16 a), mientras que para el diclofenaco, el incremento en la remoción fue inversamente proporcional al incremento del contenido de arcilla (Figura 6.16 b).

Tabla 6.6 Comparativa de remoción de compuestos de acuerdo al balance de masas

Compuesto		Contenido de Materia Organica, %				Contenido de Arcilla, %			
		2.8	3.4	6.1	7.3	28	32	42	49
Ibuprofeno	Relación	-	-	-	-	++	+++	++++	+++++
	% Rem.	76	67	81	69	67	69	76	81
Diclofenaco	Relación	-	-	-	-	+++++	++++	+++	++
	% Rem.	56	89	41	93	89	93	56	41
Naproxeno	Relación	-	-	+	+	-	-	-	-
	% Rem.	65	65	73	69	65	69	65	73
Nonilfenoles	Relación	-	-	-	-	-	-	-	-
	% Rem.	100	100	100	100	100	100	100	100
Triclosán	Relación	-	-	-	-	-	-	-	-
	% Rem.	100	99	100	100	99	100	100	100

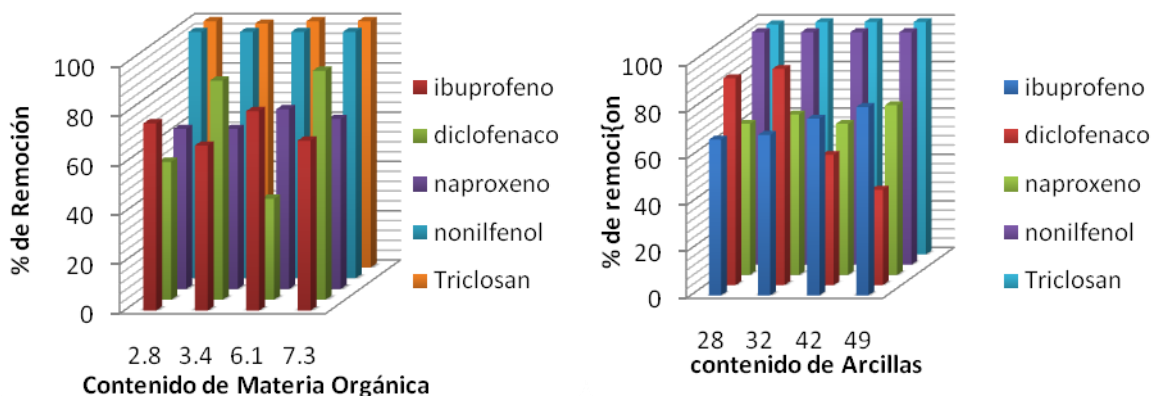


Figura 6.16 Comparativa gráfica de remoción de acuerdo al Balance de Masas

Mientras tanto, la remoción del naproxeno mejoraba para los contenidos altos de MO (Figura 6.17 c). Por último el nonilfenoles mostró una mayor remoción en suelos con contenidos bajos de MO (Figura 6.17 d).

En cuanto al comportamiento que siguieron los compuestos fenólicos en el balance de masas; éstos fueron prácticamente removidos en su totalidad, por lo que no se pudo determinar por medio de estas correlaciones cuál de las dos características influyó en la adsorción de estos compuestos.

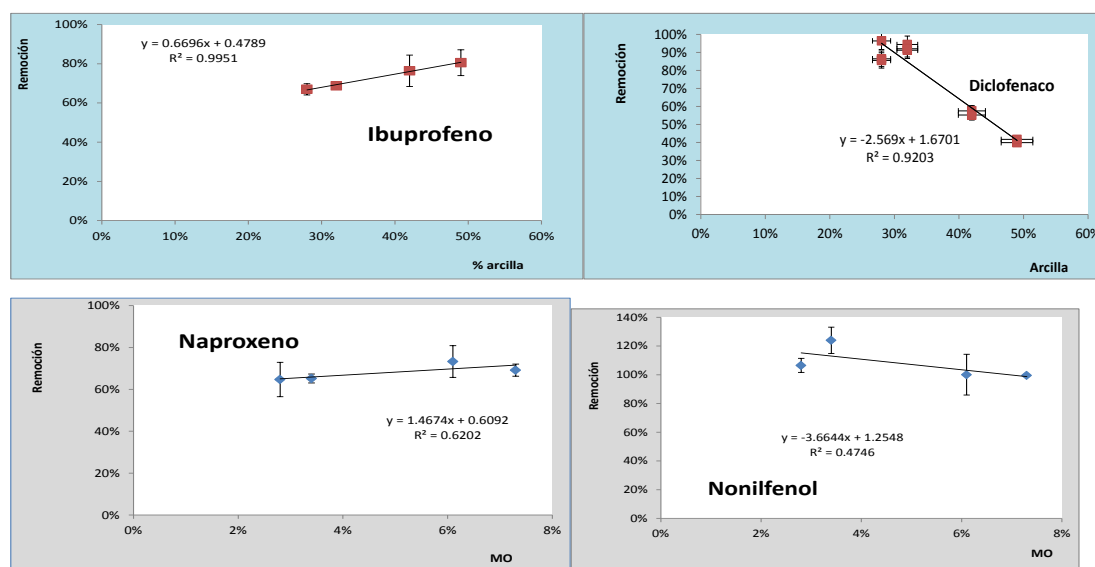


Figura 6.17 Correlaciones de remoción de compuestos con respecto al contenido de MO y arcilla

## 6.6 Determinación de Constantes de Adsorción (Kd)

### 6.6.1 Determinación de Constante de Adsorción por el metodo linear

Las concentraciones de Contaminantes emergentes en suelo utilizadas para la determinación de la Constante de adsorción (Kd), por el método lineal, se presentan en la Tabla 6.7.

Tabla 6.7 Concentración final de Contaminantes Emergentes en Suelos y concentración promedio determinada en lixiviados

Compuesto	Suelo	Despues de experimentación ng/g		Lixiviación promedio ng/L
		0-5 cm	5-10 cm	
Nonilfenoles	1	160.5	145.2	4.05
	2	93.5	73.2	8.43
	3	101.8	64.5	7.73
	4	64.3	45.1	6.20
Triclosán	1	83.2	56.8	0.02
	2	23.6	15.8	0.02
	3	86.3	9.06	0.02
	4	60.9	4.7	0.02
Ibuprofeno	1	5.5	5.7	2.51
	2	5.1	5.8	3.08
	3	4.7	5.5	2.38
	4	3.5	3.6	2.67
Naproxeno	1	9.5	15.2	12.86
	2	21.9	12.6	13.16
	3	4.6	3.8	10.31
	4	3.5	3.9	15.23
Diclofenaco	1	3.68	6.94	0.51
	2	10.7	12.4	0.79
	3	98.6	8.16	0.94
	4	13.6	11.5	0.67

La determinación de la constante de adsorción de acuerdo a la literatura puede determinarse en función de las concentraciones de contaminante retenido por el suelo y la concentración de contaminante añadido al sistema aplicando la ecuación 4.6, las constantes de adsorción ( $K_d$ ) determinadas por este método se presentan en la Tabla 6.8.

**Tabla 6.8 Determinación de constante de adsorción por el método lineal**

Compuesto	Suelo	Constantes de Adsorción $K_d$ (L/g)	
		0-5 cm	5-10 cm
Nonilfenoles	1	39.61	35.84
	2	11.09	8.68
	3	13.18	8.35
	4	10.38	7.28
Triclosán	1	5546.67	3786.67
	2	1180.00	790.00
	3	4315.00	453.00
	4	2610.00	201.43
Ibuprofeno	1	2.20	2.28
	2	1.66	1.88
	3	1.97	2.31
	4	1.31	1.35
Naproxeno	1	0.74	1.18
	2	1.66	0.96
	3	0.45	0.37
	4	0.23	0.26
Diclofenaco	1	7.17	13.52
	2	13.54	15.70
	3	104.52	8.65
	4	20.20	17.08

De acuerdo a los resultados presentados en la Tabla 6.8 se considera que el compuesto que tiene un coeficiente de adsorción mayor fue el Triclosán, seguido por el nonilfenoles, siendo los compuestos fenólicos los que tienen una mayor tendencia a asociarse con los suelos.

En relación a los fármacos, el compuesto con mayor coeficiente de adsorción fue el Diclofenaco, seguido por ibuprofeno y el compuesto con el menor coeficiente de adsorción fue el naproxeno, siendo este el que tendiera a presentar una menor adsorción a los suelos.

En función con el tipo de suelo, los compuestos Nonilfenoles, Triclosan e Ibuprofeno, presentarán el coeficiente de adsorción mayor en el Suelo 1, el cual tiene 60 años de riego y el contenido de materia orgánica, más alto del experimento.

Para el diclofenaco, su mayor coeficiente de adsorción fue encontrado fue en el suelo 4, el cuál posee el menor contenido de Materia Orgánica y la mayor edad bajo riego (100 años). Y el Naproxeno obtuvo el mayor coeficiente de adsorción en el suelo 2, el cual posee un contenido de materia orgánica bajo, sin embargo fue el suelo que ha estado un menor tiempo bajo riego.

#### **6.6.2 Determinación de las constantes de adsorción basados en las características de los suelos y los compuestos.**

La determinación de estas constantes se baso en la caracterización fisicoquímica de los suelos presentados en la Tabla 6.1 y Tabla 6.2. Mientras que el Kow utilizado para esta determinación se presenta en la Tabla 4.6, el coeficiente de adsorción, se valuó por los tres métodos mencionados en el apartado 4.6.2, los resultados se muestran en la Tabla 6.9-

Con los tres métodos se observan resultados similares de coeficientes de adsorción, y en todos los compuestos se presenta el mismo comportamiento en relación a los valores de Kd, siendo el mayor valor obtenido de Kd para el triclosán, seguido por nonilfenoles, diclofenaco, ibuprofeno y el más bajo fue el naproxeno. Sin embargo estos valores, son relativamente más altos que los determinados por el método lineal. Cabe mencionar que este tipo de determinaciones se realiza solo para obtener una aproximación de la constante de adsorción de estos compuestos bajo diferentes contenidos de materia orgánica de suelo y se considera que la adsorción de los contaminantes al suelo es lineal.

Tabla 6.9 Coeficientes de adsorción Kd (L/g) determinados en función de las características del suelo y el contaminante, comparados con los determinados por el método lineal.

		Schellenberg	Chiou	Sabljić	0-5 cm	5-10 cm
Nonilfenoles	suelo 1	51663.71	50629.08	38231.78	39.61	35.84
	suelo 2	24062.55	23580.67	17806.58	11.09	8.68
	suelo 3	43171.05	42306.49	31947.10	13.18	8.35
	suelo 4	19816.22	19419.37	14664.24	10.38	7.28
Triclosan	suelo 1	401038.07	393015.95	296768.80	5546.67	3786.67
	suelo 2	186784.85	183048.53	138221.09	1180.00	790.00
	suelo 3	335114.00	328410.59	247984.89	4315.00	453.00
	suelo 4	153822.82	150745.84	113829.13	2610.00	201.43
Ibuprofeno	suelo 1	10234.95	10028.89	7574.50	2.20	2.28
	suelo 2	4766.96	4670.99	3527.85	1.66	1.88
	suelo 3	8552.49	8380.31	6329.37	1.97	2.31
	suelo 4	3925.73	3846.70	2905.29	1.31	1.35
Naproxeno	suelo 1	2027.62	1985.71	1501.07	0.74	1.18
	suelo 2	944.37	924.85	699.13	1.66	0.96
	suelo 3	1694.31	1659.29	1254.32	0.45	0.37
	suelo 4	777.72	761.64	575.75	0.23	0.26
Diclofenaco	suelo 1	30951.78	30331.39	22904.95	8.18	13.52
	suelo 2	14415.90	14126.95	10668.06	15.30	15.70
	suelo 3	25863.81	25345.41	19139.75	4.37	11.32
	suelo 4	11871.91	11633.96	8785.46	22.78	17.08





## 7 Conclusiones

- La determinación de los compuestos ibuprofeno, nonilfenoles, naproxeno, triclosán y diclofenaco en los lixiviados de los sistemas de columnas de suelo estéril del Valle de Tula, nos permitió determinar una aproximación de la cantidad de contaminantes que fueron removidos del agua por los suelos.
- Se observó que el suelo con menor edad de riego (60 años), es capaz de remover una mayor cantidad de nonilfenoles, triclosan, diclofenaco e ibuprofeno.
- El suelo con mayor edad de riego (100 años) solo favoreció la adsorción del naproxeno.
- Con relación al comportamiento de los compuestos, el ibuprofeno presentó en suelos estériles una remoción de al menos el 50% en suelos con contenidos bajos de materia orgánica y de arcilla. La mayor remoción se presentó en suelos con contenidos altos de los mismos parámetros llegando a removerse hasta un 70 % del compuesto.
- El nonilfenoles, presentó remociones del 65 % al 80 %. Las eficiencias de remoción encontradas no se pudieron correlacionar con los contenidos de materia orgánica y arcillas.
- La remoción del naproxeno en las columnas de suelo fue de alrededor del 50 % en 3 suelos. El suelo 3 fue el que presentó una mayor remoción de 70 %; los valores fueron similares a los encontrados para el ibuprofeno, donde se observaron mejores remociones en aquellos suelos con altos contenidos de materia orgánica y arcilla.
- El triclosán fue altamente adsorbido por los suelos del Valle de Tula. La variación entre la cantidad que se alimentó a las columnas y la que se lixivió fue de al menos un orden de magnitud; por lo que se puede deducir que estos compuestos tienen una alta afinidad a asociarse con los componentes del suelo.
- La remoción mínima del diclofenaco fue del 60 % en el suelo con un contenido bajo de materia orgánica y un alto contenido de arcilla. La remoción máxima encontrada fue de 90 % para el suelo con un mayor contenido de materia

orgánica y el pH más bajo, que evidentemente influyó en la retención de este compuesto en el suelo.

- Por medio de modelos matemáticos se determinó que el compuesto que presentó un menor  $K_d$  fue el naproxeno.

## 8 Referencias

- Abboul-Kassim, T. A. T. y Simoneit, B. R. T. (2001).** *"The handbook of environmental Chemistry Vol. 5 part E; Pollutant-Solid Phase Interactions: Mechanism, Chemistry and Modeling"* Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (169-239 pp)
- Acosta-Hernández, K.L. (2010)** *"Biodegradación de contaminantes emergentes en columnas empacadas con suelos del Valle de Tula"* Instituto de Ingeniería, UNAM, Tesis Maestría.
- Adolfsson-Erici M., Pettersson M., Parkkonen J., Sturve J. (2002).** *"Triclosán, a commonly used bactericide found in human milk and in the aquatic environment in Sweden"* Chemosphere 46, 1485-1489
- Ahel M., Giger W. (1993).** *"Partitioning of alkylphenols and alkylphenol polyethoxylates between water and organic solvents"* Chemosphere 26, 1471-1478.
- Ahmad R., Katou H., Kookana R. S., (2005).** *"Measuring Sorption of Hydrophilic Organic Compounds in Soils by an Unsaturated Transient Flow Method"*, J. Environmental Quality 34, 1045-1054.
- Allmyr M., Harden F., Toms L.-M. L., Muelle J. F., McLachlan M. S., Adolfsson-Erici M., Sandborgh-Englund G. (2008).** *"The influence of age and gender on Australian human blood serum"*, Science of the Total Environment 393, 162 - 167
- Al-Subu M. M., Haddad M., Mizyed N., Mizyed I. (2003).** *"Impacts of irrigation with water containing heavy metals on soil and groundwater-a simulation study"*, Water, Air and Soil Pollution 146 (1-4), 141-152.
- Amiri F., Börnick H., Worch E. (2005).** *"Sorption of phenols onto sandy aquifer material: the effect of dissolved organic matter (DOM)"* Water Research 39, 933-941
- Aréchiga, H. (2000)** *"Conceptos: Homeostasis"* Universidad Nacional Autónoma de México, Videoteca de Ciencias y Humanidades, México, 9.
- Barcelo, D., Petrovic, M. (2000).** *"The Handbook of Environmental Chemistry: Emerging Contaminants from Industrial and Municipal Waste Occurrence, Analysis and Effects"*, Vol. 5 Springer, Part S/1, 105-142
- Barceló, D., Petrovic, M. (2008)** *"Emerging Contaminants from industrial and Municipal waste: Removal Technologies"* Springer. Verlag, Handbook of Environmental Chemistry, Vol. 5 Part S/2, pp 1-35.
- Beausse, J. (2004).** *"Selected drugs in solid matrices: a review of environmental determination, occurrence and properties of principal substances"* TrAC Trends in Analytical Chemistry, 23 (10-11), 753-761
- Belgiorno V., Rizzo L., Fatta D., Della Rocca C., Lofrano G., Nikolaou A., Naddeo V. and Meric S. (2007),** *"Review on endocrine disrupting-emerging compounds in urban wastewater: occurrence and removal by photocatalysis and ultrasonic irradiation for wastewater reuse"*, Desalination 215 (1-3), 166-176. (MEDAWATER International Conference on Sustainable Water Management, Rational Water Use, Wastewater Treatment and Reuse - June 8-10, 2006, Marrakech, Morocco)
- Bekbölet M., Yenigün O., Yücel I., (1999).** *"Sorption Studies of 2,4-D on Selected Soils"*, Water, Air, & Soil Pollution 111 (3-4), 75-88
- Boethling, R.S. (2000)** *"Property Estimation Methods for Chemicals; Environmental and Health Sciences, Chapter 8: Soil and Sediment Sorption Coefficients"* CRC Press, 547 pp.
- Boyd G.R., Palmeri J.M., Zhang S., Grimm D.A. (2004).** *"Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and endocrine disrupting chemicals (EDCs) in stormwater canals and Bayou St. John in New Orleans, Louisiana, USA"*, Science of the Total Environment 333, 137- 148

- Boxall B.A.A., Blackwell P., Cavallo R., Kaya P., Tolls J. (2002).** "The sorption and transport of a sulphonamide antibiotic in soil systems" *Toxicology Letters* 131, 19–28
- Carballa M., Omil F., Lema J.M., Llompart M., García-Jares C., Rodríguez I., Gómez M., Ternes T. (2004).** "Behavior of pharmaceuticals, cosmetics, and hormones in a sewage treatment plant" *Water Res* 38, 2918–2926.
- Carballa M., Fink G., Omila F., Lema J. M. , Ternes Th. (2007).** "Determination of the solid-water distribution coefficient (Kd) for pharmaceuticals, estrogens and musk fragrances in digested sludge" *Water Res.*
- Castillo G., Pía M.M., Dibarrart F., Honeyman G., Moreno F., Vallejos J. (2000).** "Tratamiento de aguas residuales mediante sistema Suelo-Acuifero, Aspectos Microbiológicos", Presentado en XXVII Congreso de AIDIS-Interamericana, 3 y 8 de Diciembre en Porto Alegre, Brasil.
- Castillo G., Mena M. P., Dibarrart F. and Honeyman G. (2001).** "Water quality improvement of treated wastewater by intermittent soil percolation", *Water Sci. Technol.*, 43(12), 187-190.
- Castillo A.E., Delfino M., Subovsky M. J., Rodríguez S. C., Fernández N., Rojas J. (2003).** "Movilidad de Carbofuran (2,3-dihidro-2,2-dimetilbenzofuran-7-metilcabamato) en columnas de suelo", XIV Reunión de Comunicaciones Científicas y Técnicas, Facultad de Ciencias Agrarias.
- Caughton, C., Ternes, T. (1999).** "Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change? ", *Environ. Health Perspectives* 107, 907–938.
- CEPIS, HEP, OPC (2002).** "Estudio complementario del caso Mezquital, Estado de Hidalgo, México. Proyecto Regional; Sistemas Integrados de Tratamiento y Uso de Aguas Residuales en América Latina: Realidad y Potencial", Convenio IDRC – OPS/HEP/CEPIS.
- Cifuentes G. E., Downs T., Sutter I. (1997).** "Risk screening for human exposure to groundwater pollution in a wastewater irrigation district of the Mexico City region", *Environ Health Perspect.* 107(7), 553-561.
- Codeína (2008).** "Analgésicos periféricos no opiáceos" [http://www.fundaciongrunenthal.es/cw/es/ES/pdf/cw\\_es\\_es\\_mitos\\_opi\\_2.pdf](http://www.fundaciongrunenthal.es/cw/es/ES/pdf/cw_es_es_mitos_opi_2.pdf), Revisado 12 de enero de 2009.
- Colborn T., Vom Saal F.S., Soto A.M. (1993).** "Developmental effects of endocrine disrupting chemicals in wildlife and humans", *Environ. Health Perspect.* 101, 378-383.
- CONAGUA, BGS, LSHTM y UB (1998).** "Effects of Wastewater Reuse on Groundwater in the Mezquital Valley, Hidalgo State, Mexico. Final Report." British Geological Survey Technical Report WC/98/42, Keyworth, Nottingham.
- CONAGUA (2005)** "estadísticas del Agua en México" comisión Nacional del Agua, Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales.
- Cornelissen G., Gustafsson O., Bucheli Th. D., Jonker M. T. O., Koelmans A., Van Noort P. C. M. (2005).** "Extensive Sorption of Organic Compounds to Black Carbon, Coal, and Kerogen in Sediments and Soils: Mechanisms and Consequences for Distribution, Bioaccumulation, and Biodegradation", *Environmental Science & Technology* 39 (18), 6881-6895
- Cha W., Cjoi H., Kim J., Kim I. S. (2004).** "Evaluation of wastewater effluents for soil aquifer treatment in South Korea", *Water Science and Technology*, 50 (2), 315-322.
- Chávez L. C. (1996).** "Transporte y degradación de compuestos orgánicos halogenados (PCE y TCE) en columnas empacadas con suelo", Tesis Licenciatura (Biólogo), Facultad de Ciencias, UNAM. Clasificación 001-00322-C4-1996-2
- Chávez A., Maya C., Gibson R. y Jiménez B (2011)** "The removal of microorganisms and organic micropollutants from wastewater during infiltration to aquifers after irrigation of farmland in the Tula Valley, Mexico", *Environmental Pollution* 159 (5), 1354 - 1362
- Chen M.-L., Chang C.-C., Shen Y.-J., Hung J.-H., Guo B.-R., Chuang H.-Y., Mao I.-F., (2008).** "Quantification of prenatal exposure and maternal-fetal transfer of nonylphenol", *Chemosphere* 73, S239–S245
- Chiou, T. C., Porter, P.E., Schemedding, D.W. (1983)** "Partition equilibriums of nonionic organic

*compounds between soil organic matter and water*", Environmental Science and Technology 17(4), 227-231

- Cox, L., Celis, R., Hermocín, M.C., Cornejo, J., Zsolnay, A., Zeller, K., (2000)** "Effect of Organic Amendments on Herbicide Sorption as Related to the Nature of the Dissolver Organic Matter" Environmental Science and Technology 34(21), 4600-4605.
- Downs T. J., Cifuentes-García E. Mel S. I. (1999).** "Risk screening for exposure to groundwater pollution in a wastewater irrigation district of the Mexico City region", Environ. Health Perspectives 107(7), 553-561.
- Drewes, J.E., Reinhard M., Fox P.(2003)** "Comparing microfiltration-reverse osmosis and soil aquifer treatment for indirect potable reuse of water" Water Research 37 (15), 3612 - 3621
- Dudal Y., Samson R., Deschênes L. (2003).** "Rate of contaminant Bioavailability in Artificial Soil-Water Column Experiments", Soil and Sediment Contamination 12 (6), 835 - 850.
- Duran-Álvarez J. C., (2009).** "Cuantificación de doce contaminantes emergentes, provenientes del agua residual empleada para riego, en suelos del distrito de riego 03 "Tula", Hidalgo", Tesis de Maestría, Instituto de Ingeniería, UNAM.
- Düring R.-A., Krahe S., Gath S. (2002).** "Sorption Behavior of Nonylphenol in Terrestrial Soils" Environ. Sci. Technol. 36, 4052-4057
- Drewes J. E., Fox P. (1999).** "Fate of natural organic matter (NOM) during groundwater recharge using reclaimed water", Water Sci Technol 40(9), 241-248.
- Drillia P., Stamatelatos K., Lyberatos G. (2005).** "Fate and mobility of pharmaceuticals in solid matrices", Chemosphere 60, 1034-1044
- Fair P. A. a, Lee H.-B., Adams J., Darling C., Pacepavicius G., Alae M., Bossart G. D., Henry N., Muir D. (2009).** "Occurrence of triclosan in plasma of wild Atlantic bottlenose dolphins (*Tursiops truncatus*) and in their environment", Environmental Pollution 1-7
- FAO, (1998).** "World reference base for soil resources" ISSS-ISRIC-FAO, FAO, Rome, Italy. World Soil Resources Reports 84, 109
- Federle T., Kaiser S., Nuck B. (2002).** "Fate and effects of Triclosan in activated sludge", Environmental Toxicology and Chemistry 21(7),1330-1337.
- Fent k., Weston A., Caminada D. (2006)** "Ecotoxicology of human pharmaceuticals" Aquatic Toxicology 76 (2), 122-159
- Gao, J.P., Maguhn, J., Spitzauer,P., Kettrup, A. (1998)** "Sorption of pesticides in the sediment of the Teufelsweiher pond (Southern Germany). II: competitive adsorption, desorption of aged residues and effect of dissolved organic carbon", Water Research 32(7), 2089-2094
- Gibson R., Becerril-Bravo E., Silva-Castro V. y Jiménez B. (2007).** "Determination of acidic pharmaceuticals and potential endocrine disrupting compounds in wastewaters and spring waters by selective elution and analysis by gas chromatography-mass spectrometry", Journal of Chromatography A 1169, 31-39.
- Gibson R., Durán-Álvarez J. C., León K., Chávez A., Jiménez C. B., (2010)** "accumulation and leaching potential of some pharmaceuticals and potential endocrine disruptors in soils irrigated with wastewater in the Tula Valley", Chemosphere 81 (11), 1437 - 1445.
- Gelhar, L. W., Collins, M. A. (1971).** "General analysis of longitudinal dispersion in nonuniform flow", Water Resources Research 7(6), 1511-1521.
- Goss K. U., Schwarzenbach R. P. (2001).**"Linear free energy relationships used to evaluate equilibrium partitioning of organic compounds" Environ. Sci. Technol. 35, 1-9.
- Grant T. M., King C., (1990),** "Mechanism of irreversible adsorption of phenolic compounds by activated carbons", Industrial & Engineering Chemistry Research, 1990 American Chemical Society 29, 294
- Guang-Guo Y., Rai S. K., Peter D. (2003).** "Sorption and degradation of selected five endocrine disrupting chemicals in aquifer material" Water Research 37, 3785-3791
- Halling-Sorensen B., Nors N. S., Lanzky P. F., Ingerslev F., Holten L. H. C., Jorgensen S. E., (1998).** "Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment a

- review" *Chemosphere* 36 (2), 357–393.
- Hern, Melancon (1986).** "Vadose Zone Modeling of organic pollutants", Lewis Publishers, inc. 2a Impresión, Chelsea, Michigan, EUA
- Herre A., Siebe C., Kaupenjohann M. (2004).** "Effect of irrigation water quality on organic matter, Cd and Cu mobility in soils of central Mexico", *Water Science and Technology* 50 (2), 277-284.
- Hua J., An P., Winter J., Gallert C. (2003).** "Elimination of COD, microorganisms and pharmaceuticals from sewage by trickling through sandy soil below leaking sewers", *Water Research* 37, 4395–4404.
- Huang W., Weber W. J. Jr. (1998).** "A Distributed Reactivity Model for Sorption by Soils and Sediments. 11. Slow Concentration Dependent Sorption Rates" *Environ. Sci. Technol.* 32, 3549-3555
- Iniestra G. S. M., Velásquez M. A. (1998).** "Estudio del comportamiento de hidrocarburos en suelos de tipo andosol en columnas empacadas a nivel de laboratorio", Tesis mancomunada Licenciatura (Químico), Facultad de Química, UNAM, Clasificación, 001-00521-I1-1999-3
- Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática (INEGI) (2005).** "Anuario estadístico del estado de Hidalgo" Gobierno del Estado de Hidalgo. México, DF.
- Jacobsen A. M., Halling-Sørensen B., Ingerslev F., Honoré H. S., (2004).** *J. Chromatogr. A* 157, 1038
- Jefferys E.G., (1952)** "The stability of antibiotics in soils", *J. Gen. Microbiol.* 7 (3–4), 295–312.
- Jiménez C. B. E., López N., Sotomayor C. (1997).** "Estudio de la calidad y suministro del agua para consumo doméstico en el Valle del Mezquital. Informe final", Instituto de Ingeniería, UNAM. Proyecto 5322 elaborado para la Comisión Nacional del Agua.
- Jiménez C. B. E., Cruickshand C., Chávez A., Palma A., Pérez R. y Jiménez R. (1999).** "Estudio de la factibilidad del empleo del agua del acuífero del Valle del Mezquital para suministro del Valle de México", Instituto de Ingeniería, UNAM. Proyecto 8384 elaborado para la Comisión Nacional del Agua.
- Jiménez B., Chávez, A. (2001).** "Water Quality in an aquifer recharged with wastewater and its possible use for drinking purposes in México", Instituto de Ingeniería, UNAM.
- Jiménez C. B. E., Chávez M. A. (2003).** "Quality assessment a potencial use of an aquifer recharged with Wastewater: "El Mezquital case"", 4<sup>th</sup> Internacional Symposium on Wastewater reclamation and reuse. IWA. FEMISCA, II-UNAM, GDF. Nov 12-14, 2003 Mexico City.
- Jiménez B., Chávez A. (2004).** "Quality assessment of an aquifer recharged with wastewater for its potential use as drinking source: "El Mezquital Valley" case" *Water Science and Technology* 50 (2), 269-276.
- Jiménez B. (2005).** "Treatment Technology and Standards for Agricultural Wastewater Reuse: A Case Study in Mexico", *Irrigation and Drainage* 54 (S1), S23–S33.
- Jiménez B, Chávez A, Gibson R y Maya C (2012).** "Chapter 9. Unplanned aquifer recharge in El Mezquital/Tula Valley, In: *Water Reclamation Technologies for Safe Managed Aquifer Recharge (European project: RECLAIM WATER).*" Kazner, C., Wintgens, T. and Dillon, P (Eds), p141-158, IWA publishing, London, UK. 460pp. ISBN: 9781843393443
- Jin Y., Chu Y., Li Y. (2000).** "Virus removal and transport in saturated and unsaturated sand columns", *Journal Contaminant Hydrology*, 43 (2), 111-128.
- Jonkers, N., Laane, R.W.P.M., de Voogt, P. (2005)** "Sources and Fate of Nonylphenol ethoxylates and their metabolites in the Dutch coastal zone of the North Sea" *Marine Chemistry* 96(1-2), 116-136.
- Kan, A.T., Tomson M.B. (1990)** "Effect of pH concentration on the transport of naphthalene in saturated aquifer media" *Journal of Contaminant Hydrology* 5(3), 236-251.

- Karaca S., Gürses S., Bayrak R. (2005).** "Investigation of applicability of the various adsorption models of methylene blue adsorption onto lignite/water interface", *Energy Conversion and Management* 46, 33-46
- Kelsey, J.W., M. Alexander. (1995).** "Effect of flow rate and path length of p-nitrophenol biodegradation during transport in soil", *Soil. Sci. Soc. Am. J.* 59, 113-117.
- Kibbey, T.C.G., Paruchuri, R., Sabatini, D.A., Chen, L. (2007)** "Adsorption of Beta Blockers to Environmental Surfaces" *Environmental Science and Technology* 41(15), 5349-5356.
- Kolpin D. W., Skopec M., Meyer M. T., Furlong E. T., and Zaugg S. D. (2004).** "Urban contribution of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants to streams during differing flow conditions", *Sci. Total Environ.* 328, 119-130.
- Kopchynski T., Fox P., Alsmadi B., Berner M. (1996).** "The effects of soil type and effluent pre-treatment on soil aquifer treatment", *Water Science and Technology* 34 (11), 235-242.
- Kumar V., Balomajumderb C., Roya P. (2008).** "Disruption of LH-induced testosterone biosynthesis in testicular Leydig cells by triclosan: Probable mechanism of action" *Toxicology* 250, 124-131
- Lance J. C., Rice R. C., Gilbert, R. G. (1980).** "Renovation of wastewater by soil columns flooded with primary effluent" *J. Water Pollution Control Federation* 52 (2), 381-388.
- Landa H., Capella A. and Jiménez B. (1997).** "Particle size distribution in an effluent from an advanced primary treatment and its removal during filtration", *Wastewater Science and Technology* 36, 159-165.
- Lee J., Hundal L. S., Horton R. And Thompson M. L. (2002).** "Sorption and Transport Behavior of Naphtalene in an Aggregated Soil", *J. Env. Quality*, 31, No. 5 1716-1721.
- Lee S. Y., Lee J. L., Choi H., Kim K. W. (2004).** "Sorption behaviors of heavy metals in SAT (soil aquifer treatment) system", *Water Science and Technology* 50(2), 263-268.
- Lei L., Bagchi R., Khodadoust A., Suidan M., Tabak H. (2006)** "Bioavailability Prediction of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in field-contaminates sediment by Mild Extractions", *Journal of Environmental Engineering* 132 (3), 382-391
- Lin K., Gan J. (2011)** "Sorption and degradation of wastewater -associated non-steroidal anti-inflammatory drugs and antibiotics in soils" *Chemosphere* 83(3), 240-246.
- Li F., Yuasa A., Ebie K., Azuma Y., Hagishita T., Matsui Y. (2002).** "Factors Affecting the adsorption capacity of dissolved organic matter onto activated carbon: modified isotherm analysis" *Water Research*, 36 (18), 4592-4604.
- Logan, B. y Kim K. (2005).** "Microbial treatment of perchlorate contaminated ground waters; Proceedings of the National Groundwater", *National Ground Water Association Southwest focused ground water conference, Anaheim, Ca. June 3-4*, 87-90
- Lorphensri O., Intravijit J., Sabatini D.A., Kibbey T.C.G., Osathaphan K., Saiwan C. (2006).** "Sorption of acetaminophen, 17 $\alpha$ -ethynyl estradiol, nalidixic acid, and norfloxacin to silica, alumina, and a hydrophobic medium", *Water Res.* 40, 1481-1491.
- Mabrouki K. E., Rodríguez M. J. M., Cruz Sn. J. J. J. (1999).** "Estudio de la movilidad del fosfato a través del suelo: experiencias en discontinuo (batch) y en columnas", *Estudios de la Zona No Saturada del Suelo*. Eds. T. Muñoz-Carpena, ISBN 84-699-1258-5, 95-100
- Mansell J., Drewes J. E. and Rauch T. (2004).** "Removal mechanisms of endocrine disrupting compounds (steroids) during soil aquifer treatment" *Water Science and Technology* 50 (2), 229-237 IWA Publishing
- Maoz, A., Chefetz B. (2010)** "Sorption of the pharmaceuticals carbamazepine and naproxen to dissolved organic matter: role of structural fractions", *Water Research* 44, 981-989
- Matsumura, N., Ishibashi, H., Hirano, M., Nagao, Y., Watanabe, N., Shiratsuchi, H., Kai, T., Nishimura, T., Kashiwagi, A., Arizono, K. (2005)** "Effects of Nonylphenol and Triclosan on Production of Plasma Vitellogenin and Testosterone in Male South African Clawed Frogs (*Xenopus laevis*)", *Biological and Pharmaceutical Bulletin* 28(9) 1748-1751.



- McCathy, et al. (2000).** "Effect of pH on Sorption and Transport of Fluorobenzoic Acid Ground Water Tracers" *Journal Environmental Quality* 29 (6), 1806-1813
- McIntyre, W. G., T. B. Stauffer, and C. P. Antworth. (1991).** "A comparison of sorption coefficients determined by batch, column, and box methods on a low organic carbon aquifer material" *Ground Water* 29, 908-913.
- Mezcua M., Gómez M. J., Ferrer I., Aguera A., Hernando M. D., Fernández-Alba A. R. (2004).** "Evidence of 2,7/2,8-dibenzodichloro-p-dioxin as a photodegradation product of triclosan in water and wastewater samples", *Analytica Chimica Acta* 524, 241-247
- Monteiro S. C. y Boxall A. B. A. (2009).** "Factors affecting the degradation of pharmaceuticals in agricultural soils" *Environmental Toxicology and Chemistry* 28 (12), 2546-2554
- Muñoz Iniestra D. J. (1999).** "Estudio cartográfico y morfológico de los suelos de la porción sur del Valle de Mezquital" Tesis Maestría (Biólogo), Facultad de ciencias, UNAM, Clasificación 001-00361-M2-1999-1.
- Murillo R., Silva V., Jiménez B. y Chávez A. (2006).** "Detección de compuestos orgánicos en el Soil Aquifer Treatment (SAT) del valle de Tula" Federación Mexicana de Ingeniería Sanitaria y Ciencias Ambientales, A.C. (FEMISCA). Memorias en CD Guadalajara, Jal. (24 al 26 de mayo de 2006).
- Murillo-Torres, R., Durán-Álvarez, J.C., Prado B., Jiménez-Cisneros, B.E. (2012)** "Sorption and mobility of two micropollutants in three agricultural soils: A comparative analysis of their behavior in batch and column experiments", *Geoderma* 189-190, 462-468.
- Nagase et al, (2006).** "Effect of environmental factors on performance of immobilized consortium system for degradation of carbendazim and 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in continuous culture", *Biochemical Engineering Journal* 29, 163-168
- Nakada, Shinohara, Murata, Kiri, Managaki, Sato and Takada (2007).** "Removal of selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and endocrine-disrupting chemicals (EDCs) during sand filtration and ozonation at a municipal sewage treatment plant" *Water Research* 41, 4373 - 4382
- Nelson S.D., Letey J., Farmer W.J., Ben-Hur M. (1998).** "Facilitated transport of nanpropamide by dissolved organic matter in sewage sludge-amended soil", *J. Environ. Qual.* 27, 1194-2000.
- Norma Oficial Mexicana. NOM-021-SEMARNAT-2000** "que establece las especificaciones de fertilidad, salinidad y clasificación de suelos, estudio, muestreo y análisis". México, D. F.
- Norma Oficial Mexicana. NOM-092-SSA1-1994,** "Bienes y servicios. Método para la cuenta de bacterias aerobias en placa". México, D. F.
- Oppel J., Broll G., Löffler D., Meller M., Römbke J. y Ternes T. (2004).** "Leaching behaviour of pharmaceuticals in soil- testing-systems: a part of an environmental risk assessment for groundwater protection", *Science of the Total Environment* 328, 265-273.
- Organización Mundial de la Salud (OMS) (WHO/EDM/PAR) (2004)** "The world medicines situation", Publicación de World Health Organization
- Ortiz- Monasterio, J.I., Hede, A.H., Pfeiffer, W.H., van Ginkel, M. (2002)** "Saline/sodic sub-soil on triticale, durum wheat and bread wheat yield under irrigated conditions" Proceeding of the international Triticale Symposium, Annex June 30-July 5, 2002, Radzików, Poland.
- Petrovic, M. González, S. Barceló, D. (2003).** *TRAC-Trends Anal. Chem.* 22, 685.
- Pignatello J. J. (1998).** "Soil organic matter as a nanoporous sorbent of organic pollutants" *Advances in Colloid and Interface Science* 7677, 445-467.
- Pignatello, J. y Xing, B (1996).** "Mechanism of slow sorption of organic chemicals to natural particles", *Environmental science & technology*, 30 (1),
- Pinck, L.A., Holton, W.F., Allison, F.E., (1961).** "Antibiotics in soils: 1 Physico-chemical studies of antibiotic clay complexes", *Soil Sci.* 91, 22-28.
- Powelson D. K., Gerba C. P. (1994).** "Virus removal from sewage effluents during saturated and unsaturated flow through soil columns", *Water Research* 28 (10), 2175-2181.
- Pu, X., Cutright, T.J. (2006)** "Sorption-desorption behavior of PCP on soil organic Matter and clay

- minerals*” Chemosphere 64 (6), 972-983
- Quanrud D. M.; Arnold R. G.; Wilson L. G. and Coklin M. H. (1996)** “Effect of soil type on water quality improvement during soil aquifer treatment”, Water and Sci.Tech. 33 (10-11), 419-431.
- Quanrud D.M., Arnold R. G., Wilson L.G., Gordon H., Graham D. and Amy G.L. (1996a).** “Fate of organics during column studies of soil aquifer treatment”, J. Environmental Engineering 122 (4), 314-321
- Quarund D.M.; Hafer J.; Karpiscak M. M.; Zhang J.; Lansey K. E. and Arnold R. G. (2003)** “Fate of organics during soil-aquifer Treatment: sustainability of removals the field”, Water Research 37 (14), 3401-3411.
- Rauch-Williams T., Hoppe-Jones C. y Drewes J. E. (2010).** “The role of organic matter in the removal of emerging trace organic chemicals during managed aquifer recharge”, Water Research 44, 449-460.
- Rice R. C. (1974).** “Soil clogging during infiltration of secondary effluent”, J. Water Pollution Control Federation 46 (4), 708-716.
- Rice R.C. and Bouwer H. (1984).** “Soil-aquifer treatment using primary effluent”, J. Water Pollution Control Federation 56 (1), 84-88
- Roberts P., Roberts J. P. y Jones D. L. (2006).** “Behaviour of the endocrine disrupting chemical nonylphenol in soil: Assessing the risk associated with spreading contaminated waste to land”, Soil Biology & Biochemistry 38, 1812-1822.
- Robberson K., Waghe A., Sabatini D., Butler E. (2005).** “Adsorption of the quinolone antibiotic nalidixic acid onto anion-exchange and neutral polymers”, Chemosphere 63(6), 934-941.
- Rodríguez R. F. (2004).** “Adsorbentes en la solución de algunos problemas ambientales”, Red Temática VF: Red Iberoamericana de adsorbentes para la protección ambiental, CYTED
- Rovirosa M. N. F. (1999).** “Tratamiento de aguas residuales en zonas costeras mediante infiltración rápida en arenas”, Instituto de Investigaciones Marinas y Costeras, Colombia
- Russell A. D. (2004).** “Whither triclosan?”, Journal of Antimicrobial Chemotherapy 53, 693-695.
- Rüetschi D. (2000).** “DOC-removal in recharge water by Soil-Aquifer-Treatment”, Groundwater Research,
- Scheytt, J, Mersmann P., Lindstädt R.,Heberer T., (2005).** “Determination of sorption coefficients of pharmaceutically active substances carbamazepine, diclofenac, and ibuprofen, in sandy sediments”, Chemosphere 60, 245-253
- Scheytt, J, Mersmann P., Heberer T., (2006).** “Mobility of pharmaceuticals carbamazepine, diclofenac, ibuprofen, and propyphenazone in miscible-displacement experiments”, Journal of Contaminant Hydrology 83, 53- 69
- Scientific Committee on Consumer Safety (SCCS) (2010)** “Triclosan and Antibiotics Resistance”, <http://ec.europa.eu/health/opinions/triclosan/en/index.htm#il1>.
- Siebe G. Ch. (1994).** “Acumulación y disponibilidad de metales pesados en suelos regados con aguas residuales en el distrito de riego 03, Tula,Hidalgo, México”, Rev. Int. Contam. Ambient. 10(1), 15-21
- Silva V. (2008)** “Evaluación de contaminantes emergentes en Fuentes de abastecimiento del Valle de Tula” Tesis UNAM Instituto de Ingeniería.
- Siemens J., Huschek G., Siebe C., Kaupenjohann M. (2008).** “Concentrations and mobility of human pharmaceuticals in the world’s largest wastewater irrigation system, Mexico City-Mezquital Valley”, Water Research 42, 2124-2134.
- Singer H., Muller S., Tixier C. y Pillonel L. (2002).** “Triclosan: occurrence and fate of a widely used biocide in the aquatic environment: field measurements in wastewater treatment plants, surface waters, and lake sediments”, Environmental Science and Technology 36, 4998-5004.
- Solís C., Andrade E., Mireles A. Reyes-Solís I. E., García-Calderón N., Lagunas-Solar M.C., Piña C. U., Flocchini R. G. (2005).** “Distribution of heavy metals in plants cultivated with

- wastewater irrigated soils during different periods of time”, Nuclear Instrument and Methods in Physics Research B 241, 351-355
- Soares, a., Guieysse, B., Jefferson B., Cartmell, E., Lester, J.N. (2008)** “Noylphenol in the environment: acritical Review on occurrence, fate, toxicity and treatment in wastewaters” *Environente International*, 34(7), 1033-1049.
- Spark K. M., Swift R. S. (2002).** “Effect of soil composition and dissolved organic matter on pesticide sorption”, *The Science of the Total Environment* 298, 147-161
- Stasinakis A. S., Petalas A. V., Mamais D. y Thomaidis N. S. (2008).** “Application of the OECD 301F respirometric test for the biodegradability assessment of various potential endocrine disrupting chemicals”, *Bioresource Technology* 99, 3458–3467.
- Ternes, T. A., (1998).** “Occurence of drug in German sewage treatment plants and rivers”, *Water Res.* 32, 3245–3260.
- Ternes T. (2001).** “Pharmaceuticals and metabolites as contaminants of the aquatic environment”, p. 39–54. In C.G. Daughton and T.L. Jones-Lepp (ed.) *Pharmaceuticals and personal care products in the environment: Scientific and regulatory issues.* Am. Chem. Soc., Washington, DC.
- Ternes T. A., Meisenheimer M., Mcdowell D., Sacher F., Brauch H., Haist-Gulde B., Preuss G., Wilme U., Zulei-Seibert N., (2002).** “Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment”, *Environ. Sci. Technol.* 36, 3855–3863.
- Ternes T. A., Herrmann N., Bonerz M., Knacker T., Siegrist H., Joss A., (2004).** “A rapid method to measure the solid–water distribution coefficient (Kd) for pharmaceuticals and musk fragrances in sewage sludge”, *Water Res.* 38, 4075–4084
- Ternes T. A., and Joss A. (2006).** “Human Pharmaceuticals, Hormones and Fragrances: The Challenge of Micropollutants in Urban Water Management”, IWA Publishing, London.
- Teurneau, B. (2004)** ; *Dissertação de Mestrado*, Universidade de Lund, Suécia..
- Thielel-Bruhn S. (2003).** “Pharmaceutical antibiotic compounds in soils – a review”, *J. Plant Nutr. Soil Sci* 166, 145-167
- Thiele-Bruhn, S., Seibicke, T., Schulten, H. R., Leinweber, P. (2004).** “Sorption of sulfonamide pharmaceutical antibiotics on whole soil and particle size fractions”, *Journal of Environmental Quality* 33 (4), 1331–1342.
- Tixier C., Singer H. P., Oellers S., Müller S. R. (2003).** “Occurrence and Fate of Carbamazepine, Clofibric Acid, Diclofenac, Ibuprofen, Ketoprofen, and Naproxen in Surface Waters”, *Environmental Science and Technology* 37 (6), 1061 -1068.
- USEPA (United States Environmental Protection Agency), (1994).** “Estimating Exposure to Dioxin-like Compounds, Volume II Properties, Sources, Occurrence and Background Exposures”, Office of Research and Development. Review Draft, Washington DC, pp 1–54.
- USEPA (2006),** “Process Design Manual Land Treatment of Municipal Wastewater” EPA/625/R-06/016
- USEPA, (2007).** “EPA Toxic Substances Report 2007”, <http://www.epa.gov/ne/eco/lis/ccmp/toxics.html>
- Urase T. y Kikuta T. (2005).** “Separate estimation of adsorption and degradation of pharmaceutical substances and estrogens in the activated sludge process”, *Water Research* 39, 1289–1300.
- Vallejos J., Espinosa C., Mena, P. M. y Moreno F. (2001).** “Bases de diseño para un sistema de tratamiento suelo-acuífero (SAT) Aplicación Caso Copiapo”, Presentado en XIV Congreso de Ingeniería Sanitaria y Ambiental AIDIS – Chile.
- Vethaak AD, Rijs GBJ, Schrap SM, Ruiter H, Gerritsen A, Lahr J. 2002.** “Oestrogens and xenoestrogens in the aquatic environment of the Netherlands. Occurrence, potency and biological effects.” RIZA/RIKS-report n° 2002–001.
- Veldhoen N., Skirrow R. C., Osachoff H., Wigmore H., Clapson D. J., Gunderson M. P., Van Aggelen G., Helbing C. C. (2006).** “The bactericidal agent triclosan modulates thyroid

- hormone-associated gene expression and disrupts postembryonic anuran development*", Aquatic Toxicology 80, 217 – 227.
- Vikelsee, J., Thomsen, M., Carlsen, L. (2002)** " *Phthalates and Nonylphenols in profiles of differently dressed soils*" Science of the Total Environment 296 (1-3) 106-116.
- Webb, S.F., (2001).** "A data based perspective on the environmental risk assessment of human pharmaceuticals II: aquatic risk characterization". In: Kümmerer, K. (Ed.), Pharmaceuticals in the Environment. Sources, Fate, Effects and Risks. Springer-Verlag, Berlin, pp. 319–343.
- Wild D. and Reinhard M. (1999).** "Biodegradation Residual of 4-Octylphenoxyacetic Acid in Laboratory Columns under Groundwater Recharge Conditions", Environmental Science and Technology 33 (24), 4422 – 4426.
- Yamaguchi T., Moldrup P., Rolston D. E., Ito S., Teranishi S. (1996).** "Nitrification in porous media during rapid, unsaturated water flow", Water Research 30 (3), 531-540.
- Yamamoto H., Nakamura Y., Moriguchi S., Nakamura Y., Honda Y., Tamura I., Hirata Y., Hayashi A., Sizawa J. (2009)** "persistence and partitioning of eight selected pharmaceuticals in the aquatic environment: Laboratory photolysis, biodegradation and sorption experimentes" Water Research 43 (2), 351-362
- Yong, RN; Elmonayeri, DS; Chong, TS (1985).** "Effect of Leaching on the Integrity of a Natural Clay", Engineering Geology 21 (3-4), 279-299.
- Yu L., Fink., Wintgens t., Melin t., Ternes. (2009)** "sorption Behavior of potencial organic wastewater indicators with soils" Water Research 43 (4), 951-960
- Xing B. (1997)** "The effect of the quality of soil organic matter on sorption of naphthalene" Chemosphere 35. 633-642
- Xing B, Pignatello J.J. (1996)** "Increasing isotherm nonlinearity with time for organic compounds in natural organic matter: implication for sorption mechanisms" Environmental Toxicology Chem. 15, 1282-1288
- Xing B. (2001)** "Sorpton of anthropogenic organic compounds by soil organic matter: a mechanistic consideration", Canadian Journal of Soil Science 81 (3), 317-323.
- Xu j., Wu l., Chang AC. (2009)** "Degradation and adsorption of selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in agricultural soils" Chemosphere 77, 1299-1305
- Zhao J.-L., Ying G.-G., Wang L., Yang J.-F., Yang X.-B., Yang L.-H., Li X. (2008).** "Determination of phenolic endocrine disrupting chemicals and acidic pharmaceuticals in surface water of the Pearl Rivers in South China by gas chromatography-negative chemical ionization-mass spectrometry", Science of the Total Environment
- Zhang Y., Geiben S., Gal C. (2008)** "Carbamazepine and diclofenac: Removal in Wastewater Treatment Plants and occurrence in water bodies" chemosphere 73 (89), 1151 – 1161.
- Zhou, W., Liu, J., Liao, L., Han, S., Liu, J. (2007).** "Effect of Bisphenol A on Steroid Hormone Production in Rat Ovarian Theca-Interstitial and Granulosa Cells", Molecular and Cellular Endocrinology



## Anexos

### Anexo 1: Revisión de estudios en columnas de suelo

Anexo 1 Resumen de los estudios de suelo en columnas de laboratorio.

Columnas				Tipo de suelo	Efluente	Tipo de flujo aplicado	Constituyente estudiado	Porcentaje de Remoción	Observaciones	Referencia
Material	L (cm)	Ø (cm)	L/Ø							
NE	62	10*	6.2	franco arenoso y arenoso	Secundario	Intermitente	Tasas de infiltración	NE	Obstrucción física por SS y biológica por largos periodos de inundación	Rice, 1974
PVC	275	15*	18	franco arenoso	primario y secundario	Intermitente	Nitrogeno, fosfato y coliformes fecales	45.6 - 28.5 % de nitrógeno	SS no afectan a los valores de infiltración	Lance, <i>et. al.</i> , 1980
NE	NE	NE	-	NE	primario y secundario	NE	Nitrógeno, fosfato, bacterias y virus	NE	-	Rice y Bower, 1984
Acrílico	NE	5*	-	arena gruesa	secundario y	Intermitente	Virus	0.8 - 8.0 %	En la zona no saturada	Powelson y

L Longitud

Ø Diámetro

\* Diámetro interno

BDOC Carbón orgánico disuelto biodegradable

plexiglas (termoplástico de acrílico) NE (No Especificado)

AI (Acero Inoxidable)

PVC (Cloruro de Polivinilo)

Columnas				Tipo de suelo	Efluente	Tipo de flujo aplicado	Constituyente estudiado	Porcentaje de Remoción	Observaciones	Referencia
Material	L (cm)	Ø (cm)	L/Ø							
					terciario				la remoción del virus es tres veces más rápido que en la zona saturada	Gerba, 1994
PVC	50	20	2.5	areno limoso	agua residual sintética	Continuo	Nitrógeno	NE	El sistema de infiltración rápida consigue una completa eliminación del contaminante si funciona a una velocidad de flujo y carga de contaminante correcta	Yamaguchi, <i>et. al.</i> , 1996

L Longitud  
plexiglas (termoplástico de acrílico)

Ø Diámetro

\* Diámetro interno

NE (No Especificado)

AI (Acero Inoxidable)

BDOC Carbón orgánico disuelto biodegradable

PVC (Cloruro de Polivinilo)

Columnas				Tipo de suelo	Efluente	Tipo de flujo aplicado	Constituyente estudiado	Porcentaje de Remoción	Observaciones	Referencia
Material	L (cm)	Ø (cm)	L/Ø							
Acero inoxidable	100	8.62*	11.6	franco arenoso	secundario y terciario	Continuo	Carbon orgánico disuelto	NE	El principal mecanismo de remoción de los compuestos orgánicos es la adsorción	Quanrud, <i>et. al.</i> , 1996
Acrílico	130	8.62*	15	arenoso a limo arenoso	Secundario	Continuo	Carbon orgánico disuelto	20 a 56 % de COD	No existe una relación significativa entre los valores de infiltración y la eficacia de eliminación de compuestos orgánicos	Quanrud, <i>et. al.</i> , 1996a
Acero inoxidable	244	30.5*	8	arenoso a arcilloso	secundario y terciario de diferente origen	Intermitente	DBO <sub>5</sub> , carbón orgánico, amonio y nitrato	90 % de nitrato	El nivel de pretratamiento del agua residual no tiene impacto en la eficiencia del SAT.	Kopchynski, <i>et. al.</i> , 1996
Acero	60	30	2	arenoso y	Sintético	Intermitente	Compuesto	NE	Recomienda columnas	Chávez,

L Longitud      Ø Diámetro      \* Diámetro interno  
plexiglas (termoplástico de acrílico)    NE (No Especificado)      AI (Acero Inoxidable)

BDOC Carbón orgánico disuelto biodegradable

PVC (Cloruro de Polivinilo)



Columnas				Tipo de suelo	Efluente	Tipo de flujo aplicado	Constituyente estudiado	Porcentaje de Remoción	Observaciones	Referencia
Material	L (cm)	Ø (cm)	L/Ø							
inoxidable				arcilloso			orgánico		de 30 cm de longitud y 5 cm de diámetro.	1996
Vidrio	20	5*	4	Agrícola	Sintético	Intermitente	Hidrocarburos	NE	Investiga la contaminación de suelos en México	Iniestra y Velazquez, 1998
Vidrio	7.9 – 15	1 – 10*	2.8	arenoso y arcilloso	Sintético	Continuo	Ácido	NE	Tasa de infiltración es el factor más influyente.	Wild y Reinhard, 1999
NE	NE	NE	-	franco limoso	Sintético	Continuo	Fosfato	NE	Capacidad de retención para el fosfato se le atribuye a la textura arcillosa.	Mabrouki, <i>et. al.</i> , 1999
NE	100	14	7.2	arenoso	primario	Intermitente	Carbón orgánico disuelto	NE	La biodegradación es el proceso dominante en la eliminación de COD	Drewes y Fox, 1999

L Longitud  
 plexiglas (termoplástico de acrílico)

Ø Diámetro

\* Diámetro interno

AI (Acero Inoxidable)

BDOC Carbón orgánico disuelto biodegradable

PVC (Cloruro de Polivinilo)

Columnas				Tipo de suelo	Efluente	Tipo de flujo aplicado	Constituyente estudiado	Porcentaje de Remoción	Observaciones	Referencia
Material	L (cm)	Ø (cm)	L/Ø							
Plexiglas	10	7.6*	1.4	Arenoso	Primario	Intermitente	Virus	NE	Es muy importante alternar los ciclos de agua-aire para la adsorción	Jin, <i>et. al.</i> , 2000
Acero inoxidable	NE	NE	-	NE	Primario	Continuo	Carbon orgánico disuelto	85 % de COD	2/3 de la remoción ocurren en la zona no saturada (adsorción)	Rüetschi, 2000
PVC	100, 200 y 250	18.5*	5.2, 10 y 16	areno limoso y limo arenoso	Secundario	Intermitente	Materia orgánica, DQO, DBO y coliformes	80-90 % de DQO y DBO	Agua recuperada por SAT es apta para uso en riego	Castillo, <i>et. al.</i> , 2000
PVC	100 y 200	18.5*	5 y 11	areno limoso	Secundario	Continuo	Tasas de infiltración	NE	Es necesario realizar ensayos de infiltración en escenarios reales (plantas piloto)	Vallejos, <i>et. al.</i> , 2001
Acero inoxidable	12.4	2.2	6.2	franco arenoso	Primario	Continuo	Naftalina	NE	La fuerza iónica y la velocidad del agua	Lee, <i>et. al.</i> , 2002

L Longitud      Ø Diámetro      \* Diámetro interno      BDOC Carbon orgánico disuelto biodegradable  
plexiglas (termoplástico de acrílico)    NE (No Especificado)      AI (Acero Inoxidable)      PVC (Cloruro de Polivinilo)

Columnas				Tipo de suelo	Efluente	Tipo de flujo aplicado	Constituyente estudiado	Porcentaje de Remoción	Observaciones	Referencia
Material	L (cm)	Ø (cm)	L/Ø							
									tienen efecto en la adsorción.	
PVC	200	10	20	Arcilloso	Sintético	Intermitente	metales	NE	La arcilla natural influye en la propiedades de los suelos.	Al-Subu, et. al., 2003
PVC	55	7.5*	8	Varios	sintético	Intermitente	Compuestos orgánicos	NE	El pH del suelo fué más importante que la materia orgánica para la adsorción del compuesto estudiado.	Guo, et. al., 2003
Vidrio	15	4.8*	1.76	arena de Ottawa	sintético	Continuo	Pentaclorofenol	NE	Las columnas fueron empacadas con condiciones bióticas y abióticas.	Dudal, et. al., 2003
PVC	20	4.6*	4.3	NE	NE	Intermitente	Compuestos	NE	Movimiento de	Castillo, et.

L Longitud  
 plexiglas (termoplástico de acrílico)

Ø Diámetro

\* Diámetro interno

NE (No Especificado)

AI (Acero Inoxidable)

BDOC Carbón orgánico disuelto biodegradable

PVC (Cloruro de Polivinilo)

Columnas				Tipo de suelo	Efluente	Tipo de flujo aplicado	Constituyente estudiado	Porcentaje de Remoción	Observaciones	Referencia
Material	L (cm)	Ø (cm)	L/Ø							
							orgánicos		compuestos orgánicos es retardado por las propiedades de adsorción del suelo.	<i>al.</i> , 2003
Plástico	70	15*	4.6	arena sílice y arena de playa	primario	Intermitente	Materia orgánica, nutrientes y organismos coliformes	60 % DBO, 60-90 % de nitrógeno y 97 % de fosfato	Importancia de los estudios a escala de laboratorio y plantas piloto.	Rovirosa, 1999
NE	150	10	15	NE	sintético	Continuo	Metales pesados	NE	Factor más influyente en la adsorción de metales es la concentración en la solución.	Lee, <i>et. al.</i> , 2004
Plexiglas	30	6.5*	4.6	arena sílice	secundario	Intermitente	Materia orgánica	NE	La mayor parte de remoción biológica se	Rauch and Drewes,

L Longitud  
 plexiglas (termoplástico de acrílico)

Ø Diámetro

\* Diámetro interno

NE (No Especificado)

AI (Acero Inoxidable)

BDOC Carbón orgánico disuelto biodegradable

PVC (Cloruro de Polivinilo)

Columnas				Tipo de suelo	Efluente	Tipo de flujo aplicado	Constituyente estudiado	Porcentaje de Remoción	Observaciones	Referencia
Material	L (cm)	Ø (cm)	L/Ø							
									produce en los primeros 30 cm de infiltración.	2004
Plexiglas	30	6.5*	4.6	arena sílice	secundario	Intermitente	Esteroides	80	Adsorción es el principal mecanismo de remoción de las hormonas estudiadas.	Mansell, <i>et. al.</i> , 2004
Acrílico	100	11*	9	arenoso	agua residual	intermitente	Varios	60 % de DOC	La eficiencia de remoción varia dependiendo de las características del suelo y del efluente de agua residual	Cha, <i>et. al.</i> , 2004
Acero inoxidable	14	3*	4.6	Arenoso	sintético	NE	Azul de metileno	NE	-	Karaca, <i>et. al.</i> , 2005
Acrílico	20	1.91*	1.0	arenoso	sintético	Continuo	Compuestos	NE	Método conveniente	Ahmad, <i>et.</i>

L Longitud

Ø Diámetro

\* Diámetro interno

BDOC Carbón orgánico disuelto biodegradable

plexiglas (termoplástico de acrílico)

NE (No Especificado)

AI (Acero Inoxidable)

PVC (Cloruro de Polivinilo)

Columnas				Tipo de suelo	Efluente	Tipo de flujo aplicado	Constituyente estudiado	Porcentaje de Remoción	Observaciones	Referencia
Material	L (cm)	Ø (cm)	L/Ø							
							orgánicos		para adsorción de compuestos orgánicos en suelos.	al., 2005
Vidrio	14.2	2.54	5.5	arenoso	secundaria	Continuo	Clorato y perclorato	99 %	Utilizan cargas hidráulicas altas	Logan and Kim, 2005

L Longitud  
 plexiglas (termoplástico de acrílico)

Ø Diámetro  
 NE (No Especificado)

\* Diámetro interno  
 AI (Acero Inoxidable)

BDOC Carbón orgánico disuelto biodegradable  
 PVC (Cloruro de Polivinilo)

L Longitud            Ø Diámetro            \* Diámetro interno  
plexiglas (termoplástico de acrílico)    NE (No Especificado)            AI (Acero Inoxidable)

BDOC Carbón orgánico disuelto biodegradable  
PVC (Cloruro de Polivinilo)

## Anexo 2: Análisis estadístico

En este apartado se presentan los resultados obtenidos del análisis estadístico realizado con el programa JMP. El análisis se realizó para conocer si había evidencia suficiente de que había una relación entre la retención de los compuestos al suelo y sus contenidos de arcilla y materia orgánica. En la Tabla A3 1 se presentan las concentraciones medidas en los suelos antes y después de haber realizado la experimentación.

**Tabla A3 1 Concentraciones de Contaminantes emergentes medidos en el suelo (ng/g)**

Compuesto	Suelo	Antes de Experimentación	Después de experimentación	
			0-5 cm	5-10 cm
Nonilfenoles	1	174±46	160.5±109	145.2±14
	2	62±26	93.5±19	73.2±15
	3	82±21	101.8±24	64.5±20
	4	44±13	64.3±27	45.1±15
Triclosán	1	12±6	83.2±48.4	56.8±15.3
	2	0±0	23.6±5.2	15.8±7.4
	3	0±0	86.3±43.8	9.06±1.9
	4	0±0	60.9±34.1	4.7±1.5
Ibuprofeno	1	0.16±0.03	5.5±1.0	5.7±0.4
	2	3.2±0.1	5.1±0.4	5.8±1.9
	3	2.1±0.2	4.7±1.8	5.5±2.6
	4	2.0±0.2	3.5±0.3	3.6±0.3
Naproxeno	1	1.8±1.2	9.5±4.5	15.2±2.3
	2	1.6±0.8	21.9±8.8	12.6±4.1
	3	1.6±0.9	4.6±2.5	3.8±0.7
	4	2.0±0.9	3.5±0.9	3.9±1.8
Diclofenaco	1	0±0	3.68±0.32	6.94±3.8
	2	0±0	10.72±4.6	12.4±3.0
	3	0±0	98.6±2.6	8.16±5.3
	4	0±0	13.6±0.6	11.5±4.0

Las concentraciones determinadas en los lixiviados para cada compuesto, después de cada riego se presentan en la Tabla A3 2.



**Tabla A3 2 Concentraciones de Compuestos orgánicos medidos en los lixiviados de la experimentación (ng/L)**

Compuesto	Suelo	Riego 1	Riego 2	Riego 3	Riego 4	Riego 5	Riego 6
Nonilfenoles	1	5.20 ±0.54	12.35 ±2.73	1.03 ±0.003	2.43 ±0.75	2.40 ±0.80	0.90 ±0.07
	2	10.76 ±0.63	31.47 ±5.86	3.42 ±1.41	1.90 ±0.57	1.94 ±0.73	1.08 ±0.34
	3	11.67 ±2.88	25.53 ±13.55	2.42 ±0.54	4.02 ±1.02	0.93 ±0.25	1.78 ±0.28
	4	9.14 ±0.74	18.08 ±0.86	2.32 ±1.02	1.89 ±0.46	4.41 ±1.38	1.34 ±0.19
Triclosán	1	0.03 ±0.01	0.03 ±0.01	0.00 ±0.00	0.01 ±0.00	0.01 ±0.00	0.01 ±0.00
	2	0.02 ±0.01	0.04 ±0.02	0.02 ±0.02	0.01 ±0.01	0.01 ±0.01	0.02 ±0.00
	3	0.02 ±0.00	0.02 ±0.01	0.01 ±0.00	0.03 ±0.02	0.02 ±0.02	0.02 ±0.01
	4	0.02 ±0.00	0.03 ±0.01	0.01 ±0.01	0.03 ±0.02	0.02 ±0.01	0.03 ±0.01
Ibuprofeno	1	2.97 ±0.25	1.57 ±0.60	1.75 ±0.53	5.14 ±1.01	1.78 ±0.15	1.82 ±0.27
	2	2.38 ±0.31	2.28 ±0.57	2.33 ±0.80	6.04 ±1.32	3.05 ±0.31	2.39 ±0.51
	3	2.64 ±0.13	1.22 ±0.224	3.06 ±0.14	4.97 ±3.08	1.89 ±0.98	0.51 ±0.48
	4	2.57 ±0.02	1.58 ±0.25	1.47 ±0.49	6.30 ±0.38	2.12 ±0.51	1.97 ±0.24
Naproxeno	1	19.15 ±3.24	10.42 ±0.51	9.28 ±3.37	23.17 ±7.28	7.83 ±1.98	7.29 ±0.98
	2	10.83 ±0.51	9.61 ±3.23	11.46 ±3.57	23.11 ±7.39	11.36 ±0.59	12.57 ±0.58
	3	11.40 ±5.39	6.16 ±1.81	14.5 ±5.10	20.24 ±9.15	6.92 ±2.05	2.63 ±1.06
	4	15.63 ±1.46	10.0 ±1.68	9.92 ±3.17	32.45 ±4.27	11.24 ±1.38	12.16 ±0.78
Diclofenaco	1	0.72 ±0.11	0.59 ±0.14	0.30 ±0.11	1.02 ±0.00	0.18 ±0.03	0.27 ±0.04
	2	1.75 ±0.58	1.02 ±0.28	0.26 ±0.13	0.07 ±0.06	0.87 ±0.09	0.77 ±0.06
	3	2.01 ±1.92	0.55 ±0.18	1.24 ±1.26	1.38 ±1.95	0.28 ±0.04	0.20 ±0.08
	4	0.88 ±0.14	0.68 ±0.08	0.71 ±0.03	0.18 ±0.16	0.71 ±0.11	0.88 ±0.07

Para determinar si existían diferencias estadísticas en la presencia de contaminantes en los suelos y en los lixiviados de cada riego, se plantearon tres hipótesis nulas para cada compuesto. La primera ( $H_{01}$ ), establecía que no existe interacción entre el factor materia orgánica ( $\tau_i$ ) y el factor arcilla ( $\beta_j$ ). La segunda ( $H_{02}$ ), establecía que no existe efecto por el factor materia orgánica, y la tercera ( $H_{03}$ ), que no existe efecto por el factor arcilla. Las hipótesis alternativas que se

plantearon son: la primera ( $H_{a1}$ ) existe interacción entre el factor materia orgánica y el factor arcilla. La segunda ( $H_{a2}$ ) estableció que existe efecto por materia orgánica. La tercera ( $H_{a3}$ ), que existió efecto por arcilla.

$$\begin{array}{ll}
 H_{01}: (\tau\beta)_{ij}=0 & H_{a1}: (\tau\beta)_{ij}\neq 0 \\
 H_{02}: \tau_i=0 & H_{a2}: \tau_i\neq 0 \\
 H_{03}: \beta_j=0 & H_{a3}: \beta_j\neq 0
 \end{array}$$

## CONCENTRACIONES INICIALES EN SUELO

### Nonilfenoles

De acuerdo a los valores p obtenidos en la tabla A3 3, se rechaza la hipótesis nula de no interacción para un nivel de significancia  $\alpha=0.05$ . Debido a que la primera hipótesis nula se rechaza, ya no es necesario probar las demás hipótesis.

Tabla A3 3 Análisis de Varianza de Nonilfenoles en el Suelo inicial

Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de cuadrados	F	Valor p
Modelo	3	1051265.5	350422	12.7809	0.0088
Error	5	137088.6	27418		
C. Total	8	1188354.1			

Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	F	Prob > F
Materia Organica	1	118126.98	4.3084	0.0926
Arcilla	1	757415.53	27.6250	0.0033
Materia Organica*Arcilla	1	45178.32	1.6478	0.2555

La Tabla A3 4 muestra las medias de mínimos cuadrados obtenidas de la prueba de Tukey. Los niveles no conectados por la misma letra son significativamente diferentes a  $\alpha=0.05$ .

Tabla A3 4 Medias de mínimos cuadrados de la prueba de Tukey para Nonilfenoles en suelo inicial

Nivel			Medias de Minimos Cuadrados
a,B	A		1012.9767
b,B	A	B	636.3950
a,A		B	279.8850
b,A		B	191.1000

Se probaron la igualdad de varianzas (Tabla A3 5) y el ajuste de los residuales a una normal (Tabla A3 6). La independendencia se asume debido a la aleatorización de las mediciones.

El valor p de la prueba de O'Brien para los dos factores fue mayor a  $\alpha=0.05$ , por lo que la hipótesis de homogeneidad de varianzas no se rechaza.

Tabla A3 5 Prueba de O'Brien para Nonilfenoles en suelo inicial

Prueba	Factor	F	Grados de libertad del numerador	Grados de libertad del denominador	Valor p
O'Brien	Materia orgánica	0.8606	1	7	0.3844
	Arcilla	2.5168	1	7	0.1567

Por su parte, el valor p (0.1813) de la prueba Shapiro-Wilk es mayor a  $\alpha=0.05$ , por lo que la hipótesis de normalidad de residuales no se rechaza.

Tabla A3 6 Valor p de la prueba de Shapiro-Wild Nonilfenoles Suelo inicial

W	Prob<W
0.885979	0.1813

## Triclosan

De acuerdo a los valores p obtenidos en la tabla A3 7, se rechaza la hipótesis nula de no interacción para un nivel de significancia  $\alpha=0.05$ . Debido a que la primera hipótesis nula se rechaza, ya no es necesario probar las demás hipótesis.

**Tabla A3 7 Análisis de Varianza para la determinación de Triclosán en el suelo inicial**

Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de cuadrados	F	Valor p
Model	3	3668.5418	1222.85	255.2426	<.0001
Error	6	28.7455	4.79		
C. Total	9	3697.2874			

Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	F	Prob > F
Materia Organica	1	741.5947	154.7916	<.0001
Arcilla	1	2487.6433	519.2410	<.0001
Materia Organica*Arcilla	1	675.0931	140.9109	<.0001

La Tabla A3 8 muestra las medias de mínimos cuadrados obtenidas de la prueba de Tukey. Los niveles no conectados por la misma letra son significativamente diferentes a  $\alpha=0.05$ .

**Tabla A3 8 Medias de mínimos cuadrados de la prueba de Tukey para Triclosán suelo inicial**

Nivel				Medias de mínimos cuadrados
a,B	A			50.500000
b,B		B		16.150000
a,A			C	1.533333
b,A			C	0.726667

Se probaron la igualdad de varianzas (Tabla A3 9) y el ajuste de los residuales a una normal (Tabla A3 10). La independencia se asume debido a la aleatorización de las mediciones.

El valor p de la prueba O'Brien para el factor arcilla fue menor a  $\alpha=0.05$ , por lo que la hipótesis de homogeneidad de varianzas se rechaza. Así, los resultados del análisis de varianza deben tomarse con precaución.

Tabla A3 9 Prueba de O'Brien para Triclosan en el suelo inicial

Prueba	Factor	F	Grados de libertad del numerador	Grados de libertad del denominador	Valor p
O'Brien	Materia orgánica	0.3320	1	8	0.5803
	Arcilla	37.9345	1	8	0.0003

Por su parte, el valor p (0.6687) de la prueba Shapiro-Wilk es mayor a  $\alpha=0.05$ , por lo que la hipótesis de normalidad de residuales no se rechaza.

Tabla A3 10 Valor p de la prueba de Shapiro-Wilk Triclosan suelo inicial

W	Prob<W
0.950014	0.6687

## Ibuprofeno

De acuerdo a los valores p obtenidos en la tabla A3 7, se rechaza la hipótesis nula de no interacción para un nivel de significancia  $\alpha=0.05$ . Debido a que la primera hipótesis nula se rechaza, ya no es necesario probar las demás hipótesis.

**Tabla A3 11 Análisis de varianza de Ibuprofeno suelo inicial**

Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de cuadrados	F	Valor p
Modelo	3	48.195025	16.0650	240.6442	<.0001
Error	8	0.534067	0.0668		
C. Total	11	48.729092			

Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	F	Prob > F
Materia Orgánica	1	23.998408	359.4818	<.0001
Arcilla	1	0.816408	12.2293	0.0081
Materia Orgánica*Arcilla	1	23.380208	350.2216	<.0001

La Tabla A3 12 muestra las medias de mínimos cuadrados obtenidas de la prueba de Tukey. Los niveles no conectados por la misma letra son significativamente diferentes a  $\alpha=0.05$ .

**Tabla A3 12 Medias de mínimos cuadrados de la prueba de Tukey para Ibuprofeno**

Nivel				Medias de mínimos cuadrados
b,B	A			5.9100000
b,A		B		3.6400000
a,A		B		3.6033333
a,B			c	0.2900000

Se probaron la igualdad de varianzas (Tabla A3 13) y el ajuste de los residuales a una normal (Tabla A3 14). La independencia se asume debido a la aleatorización de las mediciones.

El valor p de la prueba O'Brien para los dos factores fue mayor a  $\alpha=0.05$ , por lo que la hipótesis de homogeneidad de varianzas no se rechaza.

Tabla A3 13 Prueba de O'Brien para Ibuprofeno en el Riego 1

Prueba	Factor	F	Grados de libertad del numerador	Grados de libertad del denominador	Valor p
O'Brien	Materia orgánica	1.686 4	1	10	0.2232
	Arcilla	2.431 5	1	10	0.1500

Por su parte, el valor p (0.4980) de la prueba Shapiro-Wilk es mayor a  $\alpha=0.05$ , por lo que la hipótesis de normalidad de residuales no se rechaza.

Tabla A3 14 Valor p de la prueba de Shapiro-Wilk Ibuprofeno Suelo inicial

W	Valor p
0.939993	0.4980

## Naproxeno

De acuerdo a los valores p obtenidos en la Tabla A3 15, se muestra que no existe interacción entre los factores materia orgánica y arcilla, ni efecto por el factor materia orgánica o por el factor arcilla para una  $\alpha=0.05$ .

Tabla A3 15 Análisis de Varianza de Naproxeno en el suelo inicial

Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de cuadrados	F	Valor p
Model	3	1.042339	0.34745	0.1189	0.9461
Error	7	20.459533	2.92279		
C. Total	10	21.501873			

Se probaron la igualdad de varianzas (Tabla A3 16) y el ajuste de los residuales a una normal (Tabla A3 17). La independencia se asume debido a la aleatorización de las mediciones.

Debido a que los valores p de la prueba de O'Brien son mayores a  $\alpha=0.05$ , la hipótesis de homogeneidad de varianzas no se rechaza.

**Tabla A3 16 Prueba de O'Brien para Naproxeno en el Suelo inicial**

Prueba	Factor	F	Grados de libertad del numerador	Grados de libertad del denominador	Valor p
O'Brien	Materia orgánica	0.1259	1	9	0.7309
	Arcilla	0.0858	1	9	0.7762

Por su parte, el valor p (0.1207) de la prueba Shapiro-Wilk es mayor a  $\alpha=0.05$ , por lo que la hipótesis de normalidad de residuales no se rechaza.

**Tabla A3 17 Valor p de la prueba de Shapiro-Wilk Naproxeno Suelo Inicial**

W	Prob<W
0.885106	0.1207



## CONCENTRACIONES FINALES EN SUELO 0-5 CM

### Nonilfenoles

De acuerdo a los valores p obtenidos en la Tabla A3 18, se muestra que no existe interacción entre los factores materia orgánica y arcilla, ni efecto por el factor materia orgánica o por el factor arcilla para una  $\alpha=0.05$ .

Tabla A3 18 Análisis de Varianza de Nonilfenoles en el Suelo final 0-5 cm

Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de cuadrados	F	Prob > F
Model	3	1469215.7	489739	1.4341	0.3031
Error	8	2731907.1	341488		
C. Total	11	4201122.7			

Se probaron la igualdad de varianzas (Tabla A3 19) y el ajuste de los residuales a una normal (Tabla A3 20). La independencia se asume debido a la aleatorización de las mediciones.

Debido a que los valores p de la prueba de O'Brien son mayores a  $\alpha=0.05$ , la hipótesis de homogeneidad de varianzas no se rechaza.

Tabla A3 19 Prueba de O'Brien para Nonilfenoles Suelo final 0-5 cm

Prueba	Factor	F	Grados de libertad del numerador	Grados de libertad del denominador	Valor p
O'Brien	Materia orgánica	1.8817	1	10	0.2001
	Arcilla	1.7172	1	10	0.2194

Por su parte, el valor p (0.1767) de la prueba Shapiro-Wilk es mayor a  $\alpha=0.05$ , por lo que la hipótesis de normalidad de residuales no se rechaza.

Tabla A3 20 Valor p de la Prueba de Shapiro-Wilk Nonilfenoles suelo fina 0-5 cm

W	Prob<W
0.903630	0.1767

## Triclosan

De acuerdo a los valores p obtenidos en la Tabla A3 21, se muestra que no existe interacción entre los factores materia orgánica y arcilla, ni efecto por el factor materia orgánica o por el factor arcilla para una  $\alpha=0.05$ .

Tabla A3 21 Análisis de varianza de Triclosan en Suelo final 0-5 cm

Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de cuadrados	F	Valor p
Model	3	6109.830	2036.61	1.6286	0.2582
Error	8	10004.226	1250.53		
C. Total	11	16114.056			

Se probaron la igualdad de varianzas (Tabla A3 22) y el ajuste de los residuales a una normal (Tabla A3 23). La independencia se asume debido a la aleatorización de las mediciones.

Debido a que los valores p de la prueba de O'Brien son mayores a  $\alpha=0.05$ , la hipótesis de homogeneidad de varianzas no se rechaza.

Tabla A3 22 Prueba de O'Brien para Triclosan en Suelo final 0-5 cm

Prueba	Factor	F	Grados de libertad del numerador	Grados de libertad del denominador	Valor p
O'Brien	Materia orgánica	0.4581	1	10	0.5139
	Arcilla	0.0171	1	10	0.8985

Por su parte, el valor p (0.3265) de la prueba Shapiro-Wilk es mayor a  $\alpha=0.05$ , por lo que la hipótesis de normalidad de residuales no se rechaza.

Tabla A3 23 Valor p de la prueba de Shapiro-Wilk Triclosán Suelo final 0-5 cm

W	Prob<W

W	Prob<W
0.943132	0.5397

## Ibuprofeno

De acuerdo al valor p obtenido de la tabla A3 24, se rechaza la hipótesis nula de no interacción para un nivel de significancia  $\alpha=0.05$ . Debido a que la hipótesis nula de no interferencia de materia orgánica se rechaza.

Tabla A3 24 Análisis de varianza de Ibuprofeno para Suelo final 0.5 cm

Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de cuadrados	F	Valor p
Model	3	0.08273333	0.027578	6.4384	0.0158
Error	8	0.03426667	0.004283		
C. Total	11	0.11700000			

Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	F	Prob > F
Materia Organica	1	0.00270000	0.6304	0.4501
Arcilla	1	0.08003333	18.6848	0.0025
Materia Organica*Arcilla	1	1.6435e-32	0.0000	1.0000

La Tabla A3 25 muestra las medias de mínimos cuadrados obtenidas de la prueba de Tukey. Los niveles no conectados por la misma letra son significativamente diferentes a  $\alpha=0.05$ .

Tabla A3 25 Medias de mínimos cuadrados de la prueba de Tukey para ibuprofeno en suelo final 0-5 cm

Nivel			Medias de mínimos cuadrados
a,B	A		0.54666667
b,B	A	B	0.51666667
a,A	A	B	0.38333333
b,A		B	0.35333333

Se probaron la igualdad de varianzas (Tabla A3 26) y el ajuste de los residuales a una normal (Tabla A3 27). La independencia se asume debido a la aleatorización de las mediciones.

El valor p de la prueba O'Brien para los dos factores fue mayor a  $\alpha=0.05$ , por lo que la hipótesis de homogeneidad de varianzas no se rechaza.

Tabla A3 26 Prueba de O'Brien para Ibruprofeno en Suelo final 0-5 cm

Prueba	Factor	F	Grados de libertad del numerador	Grados de libertad del denominador	Valor p
O'Brien	Materia orgánica	3.4777	1	10	0.0918
	Arcilla	0.6273	1	10	0.4467

Por su parte, el valor p (0.7214) de la prueba Shapiro-Wilk es mayor a  $\alpha=0.05$ , por lo que la hipótesis de normalidad de residuales no se rechaza.

Tabla A3 27 Valor p de la prueba de Shapiro-Wilk ibuprofeno Suelo final 0-5 cm

W	Prob<W
0.955714	0.7214

## Naproxeno

De acuerdo al valor p obtenido de la tabla A3 28, se rechaza la hipótesis nula de no interacción para un nivel de significancia  $\alpha=0.05$ . Debido a que la primera hipótesis nula se rechaza, ya no es necesario probar las demás hipótesis.

Tabla A3 28 Análisis de Varianza para Naproxeno Suelo final 0-5 cm

Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de cuadrados	F	Valor p
Model	3	616.27870	205.426	7.7811	0.0093
Error	8	211.20567	26.401	<b>Prob &gt; F</b>	
C. Total	11	827.48437		0.0093	

Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	F	Prob > F
Materia Organica	1	81.95413	3.1042	0.1161
Arcilla	1	377.21653	14.2881	0.0054
Materia Organica*Arcilla	1	157.10803	5.9509	0.0406

La Tabla A3 29 muestra las medias de mínimos cuadrados obtenidas de la prueba de Tukey. Los niveles no conectados por la misma letra son significativamente diferentes a  $\alpha=0.05$ .

**Tabla A3 29 Medias de mínimos cuadrados de la prueba de Tukey para Naproxeno**

Nivel			Medias de mínimos cuadrados
b,B	A		21.936667
a,B	A	B	9.473333
a,A		B	5.496667
b,A		B	3.486667

Se probaron la igualdad de varianzas (Tabla A3 30) y el ajuste de los residuales a una normal (Tabla A3 31). La independencia se asume debido a la aleatorización de las mediciones.

El valor p de la prueba O'Brien para los dos factores fue mayor a  $\alpha=0.05$ , por lo que la hipótesis de homogeneidad de varianzas no se rechaza.

**Tabla A3 30 Prueba de O'Brien para naproxeno en Suelo final 0-5 cm**

Prueba	Factor	F	Grados de libertad del numerador	Grados de libertad del denominador	Valor p
O'Brien	Materia orgánica	0.8519	1	10	0.3778
	Arcilla	3.3237	1	10	0.0983

Por su parte, el valor p (0.7292) de la prueba Shapiro-Wilk es mayor a  $\alpha=0.05$ , por lo que la hipótesis de normalidad de residuales no se rechaza.

**Tabla A3 31 Valor p de la prueba de Shapiro -Wilk Naproxeno Suelo final 0-5 cm**

W	Prob<W
0.956248	0.7292

## Diclofenaco

De acuerdo al valor p obtenido de la Tabla A3 32, se muestra que no existe interacción entre los factores materia orgánica y arcilla, ni efecto por el factor materia orgánica o por el factor arcilla para una  $\alpha=0.05$ .

Tabla A3 32 Análisis de Varianza de Diclofenaco Suelo final 0-5 cm

Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de cuadrados	F	Valor p
Model	3	111.57709	37.1924	0.8051	0.5254
Error	8	369.57700	46.1971	<b>Prob &gt; F</b>	
C. Total	11	481.15409		0.5254	

Se probaron la igualdad de varianzas (Tabla A3 33) y el ajuste de los residuales a una normal (Tabla A3 34). La independencia se asume debido a la aleatorización de las mediciones.

El valor p de la prueba O'Brien para los dos factores fue mayor a  $\alpha=0.05$ , por lo que la hipótesis de homogeneidad de varianzas no se rechaza.

Tabla A3 33 Prueba de O'Brien para Diclofenaco en Suelo final 0-5 cm

Prueba	Factor	F	Grados de libertad del numerador	Grados de libertad del denominador	Valor p
O'Brien	Materia orgánica	0.0648	1	10	0.8042
	Arcilla	0.3430	1	10	0.5711

Por su parte, el valor p (0.8918) de la prueba Shapiro-Wilk es mayor a  $\alpha=0.05$ , por lo que la hipótesis de normalidad de residuales no se rechaza.

Tabla A3 34 Valor p de la prueba de Shapiro.Wilk Diclofenaco Suelo final 0-5 cm

W	Prob<W
0.968263	0.8918

## CONCENTRACIONES FINALES EN SUELO 5-10 CM

### Nonilfenoles

De acuerdo al valor p obtenido de la Tabla A3 35, se rechaza la hipótesis nula de no interacción para un nivel de significancia  $\alpha=0.05$ . Debido a que la primera hipótesis nula se rechaza, ya no es necesario probar las demás hipótesis.

Tabla A3 35 Análisis de Varianza de Nonilfenoles en Suelo final 5-10 cm

Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de cuadrados	F	Valor p
Model	3	1726399.6	575467	23.5776	0.0005
Error	7	170851.7	24407		
C. Total	10	1897251.3			

Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	F	Prob > F
Arcilla	1	922232.28	37.7850	0.0005
Materia Organica	1	667722.64	27.3574	0.0012
Materia Organica*Arcilla	1	127893.08	5.2399	0.0559

La Tabla A3 36 muestra las medias de mínimos cuadrados obtenidas de la prueba de Tukey. Los niveles no conectados por la misma letra son significativamente diferentes a  $\alpha=0.05$ .

Tabla A3 36 Medias de mínimos cuadrados de la prueba de Tukey para Nonilfenoles suelo final 5-10 cm

Nivel			Medias de mínimos cuadrados
a,B	A		1452.2100
b,B		B	732.8167
a,A		B	645.1333
b,A		B	363.7350

Se probaron la igualdad de varianzas (Tabla A3 37) y el ajuste de los residuales a una normal (Tabla A3 38). La independencia se asume debido a la aleatorización de las mediciones.

El valor p de la prueba O'Brien para los dos factores fue mayor a  $\alpha=0.05$ , por lo que la hipótesis de homogeneidad de varianzas no se rechaza.

Tabla A3 37 Prueba de O'Brien para nonilfenoles en Suelo final 5-10 cm

Prueba	Factor	F	Grados de libertad del numerador	Grados de libertad del denominador	Valor p
O'Brien	Materia orgánica	0.8806	1	9	0.3725
	Arcilla	0.0445	1	9	0.8376

Por su parte, el valor p (0.3796) de la prueba Shapiro-Wilk es mayor a  $\alpha=0.05$ , por lo que la hipótesis de normalidad de residuales no se rechaza.

Tabla A3 38 Valor p de la prueba de Shapiro-Wilk nonilfenoles Suelo final 5-10 cm

W	Prob<W
0.926825	0.3796

## Triclosan

De acuerdo al valor p obtenido de la Tabla A3 39, se rechaza la hipótesis nula de no interacción para un nivel de significancia  $\alpha=0.05$ . Debido a que la primera hipótesis nula se rechaza, ya no es necesario probar las demás hipótesis.

Tabla A3 39 Analisis de Varianza de Triclosan Suelo final 5-10 cm

Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de cuadrados	F	Valor p
Model	3	4748.4965	1582.83	16.6530	0.0049
Error	5	475.2393	95.05		
C. Total	8	5223.7358			



Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	F	Prob > F
Arcilla	1	1281.1776	13.4793	0.0144
Materia Organica	1	1140.3474	11.9976	0.0180
Materia Organica*Arcilla	1	841.7813	8.8564	0.0309

La Tabla A3 40 muestra las medias de mínimos cuadrados obtenidas de la prueba de Tukey. Los niveles no conectados por la misma letra son significativamente diferentes a  $\alpha=0.05$ .

Tabla A3 40 Medias de mínimos cuadrados de la prueba de Tukey para Triclosan suelo final 5-10 cm

Nivel			Medias de mínimos cuadrados
a,B	A		56.756667
b,B		B	10.550000
a,A		B	9.060000
b,A		B	5.560000

Se probaron la igualdad de varianzas (Tabla A3 41) y el ajuste de los residuales a una normal (Tabla A3 42). La independencia se asume debido a la aleatorización de las mediciones.

El valor p de la prueba O'Brien para los dos factores fue mayor a  $\alpha=0.05$ , por lo que la hipótesis de homogeneidad de varianzas no se rechaza.

Tabla A3 41 Prueba de O'Brien para Triclosan en Suelo final 5-10 cm

Prueba	Factor	F	Grados de libertad del numerador	Grados de libertad del denominador	Valor p
O'Brien	Materia orgánica	0.9655	1	7	0.3585
	Arcilla	2.4281	1	7	0.1631

Se realizó la prueba de Shapiro-Wilk donde, el valor p (0.0154) es menor a  $\alpha=0.05$ , por lo que la hipótesis nula se rechaza, esto podría deberse a que el tamaño de la muestra es pequeño.

Tabla A3 42 Valor de la prueba de Shapiro-Wilk Triclosan Suelo final 5-10 cm

W	Prob<W
0.789370	0.0154

## Ibuprofeno

De acuerdo al valor p obtenido de la tabla A3 43 se muestra que no existe interacción entre los factores materia orgánica y arcilla, ni efecto por el factor materia orgánica o por el factor arcilla para una  $\alpha=0.05$ .

Tabla A3 43 Análisis de Varianza de Ibuprofeno Suelo final 5-10 cm

Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de cuadrados	F	Valor p
Model	3	0.09866667	0.032889	1.0751	0.4193
Error	7	0.21413333	0.030590		
C. Total	10	0.31280000			

Se probaron la igualdad de varianzas (Tabla A3 44) y el ajuste de los residuales a una normal (Tabla A3 45). La independencia se asume debido a la aleatorización de las mediciones.

El valor p de la prueba O'Brien para los dos factores fue mayor a  $\alpha=0.05$ , por lo que la hipótesis de homogeneidad de varianzas no se rechaza.

Tabla A3 44 Prueba de O'Brien para Ibuprofeno en suelo final 5-10 cm

Prueba	Factor	F	Grados de libertad del numerador	Grados de libertad del denominador	Valor p
O'Brien	Materia orgánica	0.6435	1	9	0.4431
	Arcilla	0.1433	1	9	0.7138

Por su parte, el valor p (0.3669) de la prueba Shapiro-Wilk es mayor a  $\alpha=0.05$ , por lo que la hipótesis de normalidad de residuales no se rechaza.

Tabla A3 45 Prueba de Shapiro Wilk para ibuprofeno suelo final 5-10 cm

W	Prob<W
0.925476	0.3669

## Naproxeno

De acuerdo al valor p obtenido de la tabla A2, se rechaza la hipótesis nula de no interacción para un nivel de significancia  $\alpha=0.05$ . Debido a que la primera hipótesis nula se rechaza, ya no es necesario probar las demás hipótesis.

Tabla A3 46 Análisis de Varianza de Naproxeno Suelo final 5-10 cm

Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de cuadrados	F	Valor p
Model	3	273.99508	91.3317	22.3763	0.0025
Error	5	20.40812	4.0816		
C. Total	8	294.40320			

Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	F	Prob > F
Arcilla	1	269.02367	65.9110	0.0005
Materia Organica	1	0.11458	0.0281	0.8735
Materia Organica*Arcilla	1	0.17826	0.0437	0.8427

La Tabla A3 47 muestra las medias de mínimos cuadrados obtenidas de la prueba de Tukey. Los niveles no conectados por la misma letra son significativamente diferentes a  $\alpha=0.05$ .

Tabla A3 47 Medias de mínimos cuadrados de la prueba de Tukey para Naproxeno Suelo final 5-10 cm

Nivel			Medias de mínimos cuadrados
a,B	A		15.200000
b,B	A		14.685000
b,A		B	3.866667
a,A		B	3.810000

Se probaron la igualdad de varianzas (Tabla A3 48) y el ajuste de los residuales a una normal (Tabla A3 49). La independencia se asume debido a la aleatorización de las mediciones.

El valor p de la prueba O'Brien para los dos factores fue mayor a  $\alpha=0.05$ , por lo que la hipótesis de homogeneidad de varianzas no se rechaza.

Tabla A3 48 Prueba de O'Brien para Naproxeno en suelo final 5-10 cm

Prueba	Factor	F	Grados de libertad del numerador	Grados de libertad del denominador	Valor p
O'Brien	Materia orgánica	0.9720	1	7	0.3570
	Arcilla	3.5478	1	7	0.1016

Por su parte, el valor p (0.2033) de la prueba Shapiro-Wilk es mayor a  $\alpha=0.05$ , por lo que la hipótesis de normalidad de residuales no se rechaza.

Tabla A3 49 Valor p de la prueba de Shapiro-Wilk Suelo final 5-10 cm

W	Prob<W
0.890783	0.2033

## Diclofenaco

De acuerdo a los valores p obtenidos en la Tabla A3 50 se muestra que no existe interacción entre los factores materia orgánica y arcilla, ni efecto por el factor materia orgánica o por el factor arcilla para una  $\alpha=0.05$ .

Tabla A3 50 Análisis de Varianza Diclofenaco suelo final 5-10 cm

Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de cuadrados	F	Valor p
Model	3	43.71192	14.5706	0.8506	0.5231
Error	5	85.64710	17.1294		
C. Total	8	129.35902			

Se probaron la igualdad de varianzas (Tabla A3 51) y el ajuste de los residuales a una normal (Tabla A3 52). La independencia se asume debido a la aleatorización de las mediciones.

Debido a que los valores p de la prueba de O'Brien son mayores a  $\alpha=0.05$ , la hipótesis de homogeneidad de varianzas no se rechaza.

**Tabla A3 51 Prueba de O'Brien para Diclofenaco en suelo final 5-10 cm**

Prueba	Factor	F	Grados de libertad del numerador	Grados de libertad del denominador	Valor p
O'Brien	Materia orgánica	0.2978	1	7	0.6022
	Arcilla	1.9498	1	7	0.2053

Por su parte, el valor p (0.2017) de la prueba Shapiro-Wilk es mayor a  $\alpha=0.05$ , por lo que la hipótesis de normalidad de residuales no se rechaza.

**Tabla A3 52 Valor p de la prueba de Shapiro-Wilk Diclofenaco Suelo final 5-10 cm**

W	Prob<W
0.890457	0.2017

## RIEGO 1

### Nonilfenoles

De acuerdo a los valores p obtenidos en la Tabla A3 53, se muestra que no existe interacción entre los factores materia orgánica y arcilla, ni efecto por el factor materia orgánica o por el factor arcilla para una  $\alpha=0.05$ .

Tabla A3 53 Análisis de varianza de Nonilfenoles en el Riego 1

Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de cuadrados	F	Valor p
Model	3	857.7876	285.929	4.1202	0.0560
Error	7	485.7756	69.397		
C. Total	10	1343.5632			

Se probaron la igualdad de varianzas (Tabla A3 54) y el ajuste de los residuales a una normal (Tabla A3 55). La independencia se asume debido a la aleatorización de las mediciones.

Debido a que los valores p de la prueba de O'Brien son mayores a  $\alpha=0.05$ , la hipótesis de homogeneidad de varianzas no se rechaza.

Tabla A3 54 Prueba de O'Brien para Nonilfenoles en el Riego 1

Prueba	Factor	F	Grados de libertad del numerador	Grados de libertad del denominador	Valor p
O'Brien	Materia orgánica	0.9609	1	9	0.3526
	Arcilla	1.0241	1	9	0.3380

Por su parte, el valor p (0.3265) de la prueba Shapiro-Wilk es mayor a  $\alpha=0.05$ , por lo que la hipótesis de normalidad de residuales no se rechaza.

Tabla A3 55 Valor p de la prueba de Shapiro-Wilk Nonilfenoles Riego 1

W	Valor p
0.920937	0.3265

## Triclosán

De acuerdo al valor p obtenido de la tabla A3 56, se muestra que no existe interacción entre los factores materia orgánica y arcilla, ni efecto por el factor materia orgánica o por el factor arcilla para una  $\alpha=0.05$ .

Tabla A3 56 Análisis de varianza de Triclosán

Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de cuadrados	F	Valor p
Model	3	0.00339041	0.001130	1.9835	0.1951
Error	8	0.00455816	0.000570		
C. Total	11	0.00794857			

Se probaron la igualdad de varianzas (Tabla A3 57) y el ajuste de los residuales a una normal (Tabla A3 58). La independencia se asume debido a la aleatorización de las mediciones.

El valor p de la prueba O'Brien para los dos factores fue mayor a  $\alpha=0.05$ , por lo que la hipótesis de homogeneidad de varianzas no se rechaza.

Tabla A3 57 Prueba de O'Brien para Triclosan en el Riego 1

Prueba	Factor	F	Grados de libertad del numerador	Grados de libertad del denominador	Valor p
O'Brien	Materia orgánica	1.5519	1	10	0.2413
	Arcilla	1.5697	1	10	0.2388

Se realizó la prueba de Shapiro-Wilk donde, el valor p (0.0455) es menor a  $\alpha=0.05$ , por lo que la hipótesis nula se rechaza, esto podría deberse a que el tamaño de la muestra es pequeño.

Tabla A3 58 Ajuste de los residuales de Triclosan a una normal en el Riego 1

W	Prob<W
0.857499	0.0455

## Ibuprofeno

De acuerdo al valor p obtenido de la Tabla A3 59, se rechaza la hipótesis nula de no interacción para un nivel de significancia  $\alpha=0.05$ . Debido a que la primera hipótesis nula se rechaza, ya no es necesario probar las demás hipótesis.

Tabla A3 59 Análisis de varianza de Ibuprofeno

Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de cuadrados	F	Valor p
Modelo	3	2.4333863	0.811129	5.1608	0.0424
Error	6	0.9430198	0.157170		
C. Total	9	3.3764061			

Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	F	Prob > F
Materia Orgánica	1	1.2827588	8.1616	0.0289
Arcilla	1	0.8475194	5.3924	0.0593
Materia Orgánica*Arcilla	1	0.5866748	3.7327	0.1016

La Tabla A3 60 muestra las medias de mínimos cuadrados obtenidas de la prueba de Tukey. Los niveles no conectados por la misma letra son significativamente diferentes a  $\alpha=0.05$ .

Tabla A3 60 Medias de mínimos cuadrados de la prueba de Tukey para Ibuprofeno

Nivel			Medias de mínimos cuadrados
A,A	A		3.5730000
A,B	A	B	2.4843333
B,A	A	B	2.3475000
B,B		B	2.2476667

Se probaron la igualdad de varianzas (Tabla A3 61) y el ajuste de los residuales a una normal (Tabla A3 62). La independencia se asume debido a la aleatorización de las mediciones.



El valor p de la prueba O'Brien para los dos factores fue mayor a  $\alpha=0.05$ , por lo que la hipótesis de homogeneidad de varianzas no se rechaza.

Tabla A3 61 Prueba de O'Brien para Ibuprofeno en el Riego 1

Prueba	Factor	F	Grados de libertad del numerador	Grados de libertad del denominador	Valor p
O'Brien	Materia orgánica	1.857 1	1	8	0.2101
	Arcilla	1.223 4	1	8	0.3008

Por su parte, el valor p (0.0823) de la prueba Shapiro-Wilk es mayor a  $\alpha=0.05$ , por lo que la hipótesis de normalidad de residuales no se rechaza.

Tabla A3 62 Valor p de la prueba de Shapiro-Wilk Ibuprofeno Riego 1

W	Valor p
0.862782	0.0823

## Naproxeno

De acuerdo a los valores p obtenidos en la Tabla A3 63, se muestra que no existe interacción entre los factores materia orgánica y arcilla, ni efecto por el factor materia orgánica o por el factor arcilla para una  $\alpha=0.05$ .

Tabla A3 63 Análisis de varianza Naproxeno

Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de cuadrados	F	Valor p
Model	3	182.06629	60.6888	1.8780	0.2342
Error	6	193.88952	32.3149		
C. Total	9	375.95581			

Se probaron la igualdad de varianzas (Tabla A3 64) y el ajuste de los residuales a una normal (Tabla A3 65). La independencia se asume debido a la aleatorización de las mediciones.

El valor p de la prueba O'Brien para los dos factores fue mayor a  $\alpha=0.05$ , por lo que la hipótesis de homogeneidad de varianzas no se rechaza.

Tabla A3 64 prueba O'Brien para naproxeno en el Riego 1

Prueba	Factor	F	Grados de libertad del numerador	Grados de libertad del denominador	Valor p
O'Brien	Materia orgánica	2.158 3	1	8	0.1800
	Arcilla	1.211 9	1	8	0.3030

Se realizó la prueba de Shapiro-Wilk donde, el valor p (0.3835) es mayor a  $\alpha=0.05$ , por lo que la hipótesis de normalidad de residuales no se rechaza.

Tabla A3 65 Prueba de Shapiro-Wilk para naproxeno del riego 1

W	Prob<W
0.923093	0.3835

## Diclofenaco

De acuerdo a los valores p obtenidos en la Tabla A3 66, se muestra que no existe interacción entre los factores materia orgánica y arcilla, ni efecto por el factor materia orgánica o por el factor arcilla para una  $\alpha=0.05$ .

Tabla A3 66 Análisis de Varianza de Diclofenaco en el Riego 1

Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de cuadrados	F	Valor p
Model	3	2.9671933	0.989064	1.3487	0.3445
Error	6	4.3999667	0.733328		
C. Total	9	7.3671600			

Se probaron la igualdad de varianzas (Tabla A3 67) y el ajuste de los residuales a una normal (Tabla A3 68). La independencia se asume debido a la aleatorización de las mediciones.

El valor p de la prueba O'Brien para los dos factores fue mayor a  $\alpha=0.05$ , por lo que la hipótesis de homogeneidad de varianzas no se rechaza.

**Tabla A3 67 Prueba de O'Brien para Diclofenaco en el Riego 1**

Prueba	Factor	F	Grados de libertad del numerador	Grados de libertad del denominador	Valor p
O'Brien	Materia orgánica	1.267 4	1	8	0.2929
	Arcilla	2.380 4	1	8	0.1614

Se realizó la prueba de Shapiro-Wilk donde, el valor p (0.3567) es mayor a  $\alpha=0.05$ , por lo que la hipótesis de normalidad de residuales no se rechaza.

**Tabla A3 68 Prueba Shapiro-Wilk de diclofenaco en el Riego 1**

W	Prob<W
0.919964	0.3567

## RIEGO 2

### Nonilfenoles

De acuerdo a los valores p obtenidos en la Tabla A3 69, se muestra que no existe interacción entre los factores materia orgánica y arcilla, ni efecto por el factor materia orgánica o por el factor arcilla para una  $\alpha=0.05$ .

Tabla A3 69 Analisis de Varianza Nonilfenoles en lixiviados Riego 2

Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de cuadrados	F	Valor p
Model	3	572.4480	190.816	2.3388	0.1599
Error	7	571.1152	81.588		
C. Total	10	1143.5633			

Se probaron la igualdad de varianzas (Tabla A3 70) y el ajuste de los residuales a una normal (Tabla A3 71). La independencia se asume debido a la aleatorización de las mediciones.

El valor p de la prueba O'Brien para los dos factores fue mayor a  $\alpha=0.05$ , por lo que la hipótesis de homogeneidad de varianzas no se rechaza.

Tabla A3 70 Prueba de o'brien para Nonilfenoles en el Riego 2

Prueba	Factor	F	Grados de libertad del numerador	Grados de libertad del denominador	Valor p
O'Brien	Materia orgánica	0.0139	1	9	0.9087
	Arcilla	4.9635	1	9	0.0529

Por su parte, el valor p (0.1834) de la prueba Shapiro-Wilk es mayor a  $\alpha=0.05$ , por lo que la hipótesis de normalidad de residuales no se rechaza.

Tabla A3 71 Valor p de la prueba Shapiro-Wilk para Nonilfenoles Riego 2

W	Prob<W
0.899721	0.1834

## Triclosan

De acuerdo a los valores p obtenidos en la Tabla A3 72, se muestra que no existe interacción entre los factores materia orgánica y arcilla, ni efecto por el factor materia orgánica o por el factor arcilla para una  $\alpha=0.05$ .

Tabla A3 72 Analisis de Varianza Triclosan en Riego 2

Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de cuadrados	F	Valor p
Model	3	0.00021313	0.000071	0.6943	0.5884
Error	6	0.00061393	0.000102		
C. Total	9	0.00082706			

Se probaron la igualdad de varianzas (Tabla A3 73) y el ajuste de los residuales a una normal (Tabla A3 74). La independencia se asume debido a la aleatorización de las mediciones.

El valor p de la prueba O'Brien para los dos factores fue mayor a  $\alpha=0.05$ , por lo que la hipótesis de homogeneidad de varianzas no se rechaza.

Tabla A3 73 Prueba de O'Brien para Triclosan Riego 2

Prueba	Factor	F	Grados de libertad del numerador	Grados de libertad del denominador	Valor p
O'Brien	Materia orgánica	0.6465	1	8	0.4446
	Arcilla	0.0216	1	8	0.8867

Por su parte, el valor p (0.3252) de la prueba Shapiro-Wilk es mayor a  $\alpha=0.05$ , por lo que la hipótesis de normalidad de residuales no se rechaza.

Tabla A3 74 Valor p para la prueba de Shapiro-Wilk de Naproxeno Riego 2

W	Prob<W
0.916047	0.3252

## Ibuprofeno

De acuerdo a los valores p obtenidos en la Tabla A3 75, se muestra que no existe interacción entre los factores materia orgánica y arcilla, ni efecto por el factor materia orgánica o por el factor arcilla para una  $\alpha=0.05$ .

Tabla A3 75 Análisis de Varianza Ibuprofeno Riego 2

Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de cuadrados	F	Valor p
Model	3	2.3554848	0.785162	2.6827	0.1274
Error	7	2.0487333	0.292676		
C. Total	10	4.4042182			

Se probaron la igualdad de varianzas (Tabla A3 76) y el ajuste de los residuales a una normal (Tabla A3 77). La independencia se asume debido a la aleatorización de las mediciones.

El valor p de la prueba O'Brien para los dos factores fue mayor a  $\alpha=0.05$ , por lo que la hipótesis de homogeneidad de varianzas no se rechaza.

Tabla A3 76 Prueba O'Brien para Ibuprofeno Riego 2

Prueba	Factor	F	Grados de libertad del numerador	Grados de libertad del denominador	Valor p
O'Brien	Materia orgánica	0.0027	1	9	0.9598
	Arcilla	0.2087	1	9	0.6586

Se realizó la prueba de Shapiro-Wilk donde, el valor p (0.2581) es mayor a  $\alpha=0.05$ , por lo que la hipótesis de normalidad de residuales no se rechaza.

Tabla A3 77 Valor p de la prueba de Shapiro-Wilk para ibuprofeno Riego 2

W	Prob<W
0.912079	0.2581

## Naproxeno

De acuerdo a los valores p obtenidos en la Tabla A3 78, se muestra que no existe interacción entre los factores materia orgánica y arcilla, ni efecto por el factor materia orgánica o por el factor arcilla para una  $\alpha=0.05$ .

Tabla A3 78 Análisis de Varianza de Naproxeno Riego 2

Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de cuadrados	F	Valor p
Model	3	34.356617	11.4522	1.5897	0.2757
Error	7	50.426783	7.2038		
C. Total	10	84.783400			

Se probaron la igualdad de varianzas (Tabla A3 79) y el ajuste de los residuales a una normal (Tabla A3 80). La independencia se asume debido a la aleatorización de las mediciones.

El valor p de la prueba O'Brien para los dos factores fue mayor a  $\alpha=0.05$ , por lo que la hipótesis de homogeneidad de varianzas no se rechaza.

Tabla A3 79 Prueba de O'Brien para Naproxeno en el Riego 2

Prueba	Factor	F	Grados de libertad del numerador	Grados de libertad del denominador	Valor p
O'Brien	Materia orgánica	1.7495	1	9	0.2186
	Arcilla	0.4714	1	9	0.5096

Por su parte, el valor p (0.9624) de la prueba Shapiro-Wilk es mayor a  $\alpha=0.05$ , por lo que la hipótesis de normalidad de residuales no se rechaza.

Tabla A3 80 Valor p para la prueba de Shapiro-Wilk para Naproxeno Riego 2

W	Prob<W
0.979348	0.9624

## Diclofenaco

De acuerdo a los varlores p obtenidos en la Tabla A3 81, se muestra que no existe interacción entre los facotes materia orgánica y arcilla, ni efecto por el factor materia o por el factor arcilla para una  $\alpha=0.05$ .

**Tabla A3 81 Analisis de Varianza de Diclofenaco Riego 2**

Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de cuadrados	F	Valor p
Model	3	0.4787015	0.159567	1.6228	0.2687
Error	7	0.6883167	0.098331		
C. Total	10	1.1670182			

Se probaron la igualdad de varianzas (Tabla A3 83) y el ajuste de los residuales a una normal (Tabla A3 84). La independencia se asume debido a la aleatorización de las mediciones.

El valor p de la prueba O'Brien para los dos factores fue mayor a  $\alpha=0.05$ , por lo que la hipótesis de homogeneidad de varianzas no se rechaza.

**Tabla A3 82 Prueba de O'Brien para Diclofenaco Riego 2**

Prueba	Factor	F	Grados de libertad del numerador	Grados de libertad del denominador	Valor p
O'Brien	Materia orgánica	0.2998	1	9	0.5973
	Arcilla	3.5779	1	9	0.0911

Por su parte, el valor p (0.6050) de la prueba Shapiro-Wilk es mayor a  $\alpha=0.05$ , por lo que la hipótesis de normalidad de residuales no se rechaza.

**Tabla A3 83 Valor p para la prueba de Shapiro-Wilk de Diclofenaco Riego 2**

W	Prob<W
0.946927	0.6050





## RIEGO 3

### Nonilfenoles

De acuerdo al valor p obtenido de la tabla A3 85, se rechaza la hipótesis nula de no interacción para un nivel de significancia  $\alpha=0.05$ . Debido a que la primera hipótesis nula se rechaza, ya no es necesario probar las demás hipótesis.

Tabla A3 84 Análisis de Varianza de Diclofenaco Riego 3

Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de cuadrados	F	Valor p
Model	3	22.336058	7.44535	37.4623	0.0001
Error	7	1.391198	0.19874		
C. Total	10	23.727257			

Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	F	Prob > F
Materia Orgánica	1	0.046994	0.2365	0.6416
Arcilla	1	15.708623	79.0400	<.0001
Materia Orgánica*Arcilla	1	4.485314	22.5685	0.0021

La Tabla A3 86 muestra las medias de mínimos cuadrados obtenidas de la prueba de Tukey. Los niveles no conectados por la misma letra son significativamente diferentes a  $\alpha \leq 0.05$ .

Tabla A3 85 Medias de mínimos cuadrados de la prueba de Tukey para Nonilfenoles Riego 3

Nivel			Medias de mínimos cuadrados
A,A	A		5.7556667
B,A	A	B	4.5915000
B,B		B	3.4613333
A,B		C	2.0316667

Se probaron la igualdad de varianzas (Tabla A3 87) y el ajuste de los residuales a una normal (Tabla A3 88). La independencia se asume debido a la aleatorización de las mediciones.

El valor p de la prueba O'Brien para los dos factores fue mayor a  $\alpha=0.05$ , por lo que la hipótesis de homogeneidad de varianzas no se rechaza.

**Tabla A3 86 Prueba de O'Brien para Nonilfenoles en Riego 3**

Prueba	Factor	F	Grados de libertad del numerador	Grados de libertad del denominador	Valor p
O'Brien	Materia orgánica	0.3423	1	9	0.5729
	Arcilla	0.1277	1	9	0.7291

Por su parte, el valor p (0.2469) de la prueba Shapiro-Wilk es mayor a  $\alpha=0.05$ , por lo que la hipótesis de normalidad de residuales no se rechaza.

**Tabla A3 87 Valor p de la prueba de Shapiro -Wilk Nonilfenoles Riego 3**

W	Prob<W
0.910451	0.2469

## Triclosan

De acuerdo al valor p obtenido de la tabla A3 89, se rechaza la hipótesis nula de no interacción para un nivel de significancia  $\alpha=0.05$ . Debido a que la primera hipótesis nula se rechaza, ya no es necesario probar las demás hipótesis.

**Tabla A3 88 Analisis de Varianza para Triclosan en Riego 3**

Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de cuadrados	F	Valor p
Model	3	0.00081623	0.000272	5.1404	0.0344
Error	7	0.00037050	0.000053		
C. Total	10	0.00118673			

Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	F	Prob > F
Materia Orgánica	1	0.00037869	7.1546	0.0318
Arcilla	1	0.00004446	0.8401	0.3899
Materia Orgánica*Arcilla	1	0.00040017	7.5605	0.0285

La Tabla A3 90 muestra las medias de mínimos cuadrados obtenidas de la prueba de Tukey. Los niveles no conectados por la misma letra son significativamente diferentes a  $\alpha=0.05$ .

**Tabla A3 89 Medias de mínimos cuadrados de la prueba de Tukey para Triclosán Riego 3**

Nivel			Medias de mínimos cuadrados
B,B	A		0.02850000
A,A	A	B	0.02066667
B,A	A	B	0.02033333
A,B		B	0.00433333

Se probaron la igualdad de varianzas (Tabla A3 91) y el ajuste de los residuales a una normal (Tabla A3 92). La independencia se asume debido a la aleatorización de las mediciones.

El valor p de la prueba O'Brien para el factor arcilla fue menor a  $\alpha=0.05$ , por lo que la hipótesis de homogeneidad de varianzas se rechaza. Así, los resultados del análisis de varianza deben tomarse con precaución.

**Tabla A3 90 Prueba de O'Brien para Triclosan Riego 3**

Prueba	Factor	F	Grados de libertad del numerador	Grados de libertad del denominador	Valor p
O'Brien	Materia orgánica	0.0000	1	9	0.9956
	Arcilla	5.5066	1	9	0.0435

Por su parte, el valor p (0.9355) de la prueba Shapiro-Wilk es mayor a  $\alpha=0.05$ , por lo que la hipótesis de normalidad de residuales no se rechaza.

**Tabla A3 91 Valor p de la prueba de Shapiro-Wilk Triclosan Riego 3**

W	Prob<W
0.975431	0.9355

## Ibuprofeno

De acuerdo a los valores p obtenidos en la Tabla A3 93, se muestra que no existe interacción entre los factores materia orgánica y arcilla, ni efecto por el factor materia orgánica o por el factor arcilla para una  $\alpha=0.05$ .

Tabla A3 92 Analisis de Varianza de Ibuprofeno en Riego 3

Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de cuadrados	F	Valor p
Model	3	1.4374297	0.479143	0.9395	0.4710
Error	7	3.5699385	0.509991		
C. Total	10	5.0073682			

Se probaron la igualdad de varianzas (Tabla A3 94) y el ajuste de los residuales a una normal (Tabla A3 95). La independencia se asume debido a la aleatorización de las mediciones.

El valor p de la prueba O'Brien para los dos factores fue mayor a  $\alpha=0.05$ , por lo que la hipótesis de homogeneidad de varianzas no se rechaza.

Tabla A3 93 Prueba de O'Brien para ibuprofeno en Riego 3

Prueba	Factor	F	Grados de libertad del numerador	Grados de libertad del denominador	Valor p
O'Brien	Materia orgánica	0.0413	1	9	0.8434
	Arcilla	0.1843	1	9	0.6778

Por su parte, el valor p (0.3400) de la prueba Shapiro-Wilk es mayor a  $\alpha=0.05$ , por lo que la hipótesis de normalidad de residuales no se rechaza.

Tabla A3 94 Valor p de la prueba Shapiro-Wilk ibuprofeno Riego 3

W	Prob<W
0.922494	0.3400

## Naproxeno

De acuerdo a los valores p obtenidos en la Tabla A3 96, se muestra que no existe interacción entre los factores materia orgánica y arcilla, ni efecto por el factor materia orgánica o por el factor arcilla para una  $\alpha=0.05$ .

**Tabla A3 95 analisis de Varianza Naproxeno Riego 3**

Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de cuadrados	F	Valor p
Model	3	0.966341	0.32211	0.0747	0.9717
Error	7	30.190068	4.31287		
C. Total	10	31.156409			

Se probaron la igualdad de varianzas (Tabla A3 97) y el ajuste de los residuales a una normal (Tabla A3 98). La independencia se asume debido a la aleatorización de las mediciones.

El valor p de la prueba O'Brien para los dos factores fue mayor a  $\alpha=0.05$ , por lo que la hipótesis de homogeneidad de varianzas no se rechaza.

**Tabla A3 96 Prueba de O'Brien para Naproxeno Riego 3**

Prueba	Factor	F	Grados de libertad del numerador	Grados de libertad del denominador	Valor p
O'Brien	Materia orgánica	0.7220	1	9	0.4175
	Arcilla	0.4224	1	9	0.5320

Por su parte, el valor p (0.2705) de la prueba Shapiro-Wilk es mayor a  $\alpha=0.05$ , por lo que la hipótesis de normalidad de residuales no se rechaza.

**Tabla A3 97 Valor p de la prueba de Shapiro-Wilk Naproxeno Riego 3**

W	Prob<W
0.913827	0.2705

## Diclofenaco

De acuerdo al valor p obtenido de la tabla A3 99, se rechaza la hipótesis nula de no interacción para un nivel de significancia  $\alpha=0.05$ . Debido a que la primera hipótesis nula se rechaza, ya no es necesario probar las demás hipótesis.

**Tabla A3 98 Analisis de Varianza para Diclofenaco Riego 3**

Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de cuadrados	F	Valor p
Model	3	0.00201780	0.000673	16.9462	0.0014
Error	7	0.00027783	0.000040		
C. Total	10	0.00229564			

Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	F	Prob > F
Materia Orgánica	1	0.00024491	6.1704	0.0420
Arcilla	1	0.00093750	23.6203	0.0018
Materia Orgánica*Arcilla	1	0.00062017	15.6251	0.0055

La Tabla A3 100 muestra las medias de mínimos cuadrados obtenidas de la prueba de Tukey. Los niveles no conectados por la misma letra son significativamente diferentes a  $\alpha=0.05$ .

**Tabla A3 99 Medias de mínimos cuadrados de la prueba de Tukey para Diclofenaco Riego 3**

Nivel		Medias de minimos cuadrados
B,A	A	0.04933333
A,A	B	0.02450000
A,B	B	0.02100000
B,B	B	0.01533333

Se probaron la igualdad de varianzas (Tabla A3 101) y el ajuste de los residuales a una normal (Tabla A3 102). La independencia se asume debido a la aleatorización de las mediciones.

El valor p de la prueba O'Brien para los dos factores fue mayor a  $\alpha=0.05$ , por lo que la hipótesis de homogeneidad de varianzas no se rechaza.

**Tabla A3 100 Prueba de O'Brien para Diclofenaco Riego 3**

Prueba	Factor	F	Grados de libertad del numerador	Grados de libertad del denominador	Valor p
O'Brien	Materia orgánica	1.749 5	1	9	0.2186
	Arcilla	1.154 1	1	9	0.3106

Por su parte, el valor p (0.2143) de la prueba Shapiro-Wilk es mayor a  $\alpha=0.05$ , por lo que la hipótesis de normalidad de residuales no se rechaza.

Tabla A3 101 Valor p de la Prueba Shapiro-Wilk de Diclofenaco para Riego 3

W	Prob<W
0.905293	0.2143



## RIEGO 4

### Nonilfenoles

De acuerdo al valor p obtenido de la tabla A3 103, se rechaza la hipótesis nula de no interacción para un nivel de significancia  $\alpha=0.05$ . Debido a que la primera hipótesis nula se rechaza, ya no es necesario probar las demás hipótesis.

Tabla A3 102 Analisis de Varianza para Nonilfenoles Riego 4

Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de cuadrados	F	Valor p
Model	3	71.31529	23.7718	5.7934	0.0210
Error	8	32.82620	4.1033		
C. Total	11	104.14149			

Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	F	Prob > F
Materia Orgánica	1	28.737075	7.0034	0.0294
Arcilla	1	20.410208	4.9741	0.0563
Materia Orgánica*Arcilla	1	22.168008	5.4025	0.0486

La Tabla A3 104 muestra las medias de mínimos cuadrados obtenidas de la prueba de Tukey. Los niveles no conectados por la misma letra son significativamente diferentes a  $\alpha=0.05$ .

Tabla A3 103 Medias de mínimos cuadrados de la prueba de Tukey para Nonilfenoles Riego 4

Nivel		Medias de minimos cuadrados
A,A	A	8.2100000
A,B	B	2.8833333
B,B	B	2.5066667
B,A	B	2.3966667

Se probaron la igualdad de varianzas (Tabla A3 105) y el ajuste de los residuales a una normal (Tabla A3 106). La independencia se asume debido a la aleatorización de las mediciones.

El valor p de la prueba O'Brien para los dos factores fue mayor a  $\alpha=0.05$ , por lo que la hipótesis de homogeneidad de varianzas no se rechaza.

**Tabla A3 104 Prueba de O'Brien para Nonilfenoles Riego 4**

Prueba	Factor	F	Grados de libertad del numerador	Grados de libertad del denominador	Valor p
O'Brien	Materia orgánica	1.5298	1	10	0.2444
	Arcilla	2.6169	1	10	0.1368

Por su parte, el valor p (0.5747) de la prueba Shapiro-Wilk es mayor a  $\alpha=0.05$ , por lo que la hipótesis de normalidad de residuales no se rechaza.

**Tabla A3 105 Valor p para la prueba Shapiro-Wilk de Nonilfenoles en el Riego 4**

W	Prob<W
0.945666	0.5747

## Triclosan

De acuerdo a los valores p obtenidos en la Tabla A3 107, se muestra que no existe interacción entre los factores materia orgánica y arcilla, ni efecto por el factor materia orgánica o por el factor arcilla para una  $\alpha=0.05$ .

**Tabla A3 106 Analisis de Varianza para Triclosan Riego 4**

Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de cuadrados	F	Valor p
Model	3	0.00340793	0.001136	3.5186	0.0773
Error	7	0.00225996	0.000323		
C. Total	10	0.00566789			

Se probaron la igualdad de varianzas (Tabla A3 108) y el ajuste de los residuales a una normal (Tabla A3 109). La independencia se asume debido a la aleatorización de las mediciones.

El valor p de la prueba O'Brien para los dos factores fue mayor a  $\alpha=0.05$ , por lo que la hipótesis de homogeneidad de varianzas no se rechaza.

Tabla A3 107 Prueba de O'Brien para Triclosan en el Riego 4

Prueba	Factor	F	Grados de libertad del numerador	Grados de libertad del denominador	Valor p
O'Brien	Materia orgánica	3.1560	1	9	0.1094
	Arcilla	1.7480	1	9	0.2187

Por su parte, el valor p (0.2631) de la prueba Shapiro-Wilk es mayor a  $\alpha=0.05$ , por lo que la hipótesis de normalidad de residuales no se rechaza.

Tabla A3 108 Valor p de la prueba Shapiro-Wilk de Triclosan Riego 4

W	Prob<W
0.912790	0.2631

## Ibuprofeno

De acuerdo al valor p obtenido de la tabla A3 110, se rechaza la hipótesis nula de no interacción para un nivel de significancia  $\alpha=0.05$ . Debido a que la primera hipótesis nula se rechaza, ya no es necesario probar las demás hipótesis.

Tabla A3 109 Analisis de Varianza de Ibuprofeno Riego 4

Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de cuadrados	F	Valor p
Model	3	3.9788333	1.32628	4.4229	0.0411
Error	8	2.3989333	0.29987		
C. Total	11	6.3777667			

Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	F	Prob > F
Materia Orgánica	1	2.881200	9.6083	0.0147

Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	F	Prob > F
		0		
Arcilla	1	1.0208333	3.4043	0.1022
Materia Orgánica*Arcilla	1	0.0768000	0.2561	0.6265

La Tabla A3 111 muestra las medias de mínimos cuadrados obtenidas de la prueba de Tukey. Los niveles no conectados por la misma letra son significativamente diferentes a  $\alpha=0.05$ .

**Tabla A3 110 Medias de Mínimos cuadrados de la prueba de Tukey para Ibuprofeno Riego 4**

Nivel		Medias de mínimos cuadrados
B,B	A	3.3600000
B,A	A B	2.6166667
A,B	A B	2.2200000
A,A	B	1.7966667

Se probaron la igualdad de varianzas (Tabla A3 112) y el ajuste de los residuales a una normal (Tabla A3 113). La independencia se asume debido a la aleatorización de las mediciones.

El valor p de la prueba O'Brien para los dos factores fue mayor a  $\alpha=0.05$ , por lo que la hipótesis de homogeneidad de varianzas no se rechaza.

**Tabla A3 111 Prueba de O'Brien para Ibuprofeno Riego 4**

Prueba	Factor	F	Grados de libertad del numerador	Grados de libertad del denominador	Valor p
O'Brien	Materia orgánica	1.8934	1	10	0.1989
	Arcilla	1.7643	1	10	0.2136

Por su parte, el valor p (0.1118) de la prueba Shapiro-Wilk es mayor a  $\alpha=0.05$ , por lo que la hipótesis de normalidad de residuales no se rechaza.

**Tabla A3 112 Valor p de la prueba Shapiro-Wilk para Ibuprofeno Riego 4**

W	Prob<W
0.888238	0.1118

## Naproxeno

De acuerdo a los valores p obtenidos en la Tabla A3 114, se muestra que no existe interacción entre los factores materia orgánica y arcilla, ni efecto por el factor materia orgánica o por el factor arcilla para una  $\alpha=0.05$ .

Tabla A3 113 Analisis de Varianza para Naproxeno en el Riego 4

Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de cuadrados	F	Valor p
Model	3	69.43769	23.1459	3.2109	0.0831
Error	8	57.66893	7.2086		
C. Total	11	127.10663			

Se probaron la igualdad de varianzas (Tabla A3 115) y el ajuste de los residuales a una normal (Tabla A3 116). La independencia se asume debido a la aleatorización de las mediciones.

El valor p de la prueba O'Brien para los dos factores fue mayor a  $\alpha=0.05$ , por lo que la hipótesis de homogeneidad de varianzas no se rechaza.

Tabla A3 114 Prueba de O'Brien para Naproxeno en el Riego 4

Prueba	Factor	F	Grados de libertad del numerador	Grados de libertad del denominador	Valor p
O'Brien	Materia orgánica	0.0017	1	10	0.9676
	Arcilla	0.0000	1	10	0.9966

Por su parte, el valor p (0.1526) de la prueba Shapiro-Wilk es mayor a  $\alpha=0.05$ , por lo que la hipótesis de normalidad de residuales no se rechaza.

Tabla A3 115 Valor p de la prueba Shapiro-Wilk para Naproxeno en el Riego 4

W	Prob<W
0.898704	0.1526

## Diclofenaco

De acuerdo a los valores p obtenidos en la Tabla A3 117, se muestra que no existe interacción entre los factores materia orgánica y arcilla, ni efecto por el factor materia orgánica o por el factor arcilla para una  $\alpha=0.05$ .

Tabla A3 116 Analisis de varianza para Diclofenaco en el Riego 4

Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de cuadrados	F	Valor p
Model	3	2.8214241	0.940475	1.4756	0.3128
Error	6	3.8240818	0.637347		
C. Total	9	6.6455059			

Se probaron la igualdad de varianzas (Tabla A3 118) y el ajuste de los residuales a una normal (Tabla A3 119). La independencia se asume debido a la aleatorización de las mediciones.

El valor p de la prueba O'Brien para los dos factores fue mayor a  $\alpha=0.05$ , por lo que la hipótesis de homogeneidad de varianzas no se rechaza.

Tabla A3 117 Prueba de O'Brien para Diclofenaco en el Riego 4

Prueba	Factor	F	Grados de libertad del numerador	Grados de libertad del denominador	Valor p
O'Brien	Materia orgánica	1.9318	1	8	0.2020
	Arcilla	3.1486	1	8	0.1139

Se realizó la prueba de Shapiro-Wilk donde, el valor p (0.0020) es menor a  $\alpha=0.05$ , por lo que la hipótesis nula se rechaza, esto podría deberse a que el tamaño de la muestra es pequeño.

Tabla A3 118 Valor p de la Prueba Shapiro-Wilk para Diclofenaco Riego 4

W	Prob<W
0.728567	0.0020

## RIEGO 5

### Nonilfenoles

De acuerdo a los valores p obtenidos en la Tabla A3 120, se muestra que no existe interacción entre los factores materia orgánica y arcilla, ni efecto por el factor materia orgánica o por el factor arcilla para una  $\alpha=0.05$ .

Tabla A3 119 Análisis de Varianza para Nonilfenoles en el Riego 5

Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de cuadrados	F	Valor p
Model	3	15.247006	5.08234	2.3818	0.1553
Error	7	14.936667	2.13381		
C. Total	10	30.183673			

Se probaron la igualdad de varianzas (Tabla A3 121) y el ajuste de los residuales a una normal (Tabla A3 122). La independencia se asume debido a la aleatorización de las mediciones.

El valor p de la prueba O'Brien para los dos factores fue mayor a  $\alpha=0.05$ , por lo que la hipótesis de homogeneidad de varianzas no se rechaza.

Tabla A3 120 Prueba de O'Brien para Nonilfenoles en el Riego 5

Prueba	Factor	F	Grados de libertad del numerador	Grados de libertad del denominador	Valor p
O'Brien	Materia orgánica	0.713 9	1	9	0.4200
	Arcilla	0.687 1	1	9	0.4286

Por su parte, el valor p (0.9816) de la prueba Shapiro-Wilk es mayor a  $\alpha=0.05$ , por lo que la hipótesis de normalidad de residuales no se rechaza.

Tabla A3 121 Valor p de la prueba Shapiro-Wilk para Nonilfenoles en el Riego 5

W	Prob<W
0.983275	0.9816



## Triclosan

De acuerdo a los valores p obtenidos en la Tabla A3 123, se muestra que no existe interacción entre los factores materia orgánica y arcilla, ni efecto por el factor materia orgánica o por el factor arcilla para una  $\alpha=0.05$ .

Tabla A3 122 Analisis de Varianza para la Triclosan en el Riego 5

Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de cuadrados	F	Valor p
Model	3	0.00134913	0.000450	1.5485	0.2847
Error	7	0.00203290	0.000290		
C. Total	10	0.00338203			

Se probaron la igualdad de varianzas (Tabla A3 124) y el ajuste de los residuales a una normal (Tabla A3 125). La independencia se asume debido a la aleatorización de las mediciones.

El valor p de la prueba O'Brien para los dos factores fue mayor a  $\alpha=0.05$ , por lo que la hipótesis de homogeneidad de varianzas no se rechaza.

Tabla A3 123 Prueba de O'Brien para Triclosan en el Riego 5

Prueba	Factor	F	Grados de libertad del numerador	Grados de libertad del denominador	Valor p
O'Brien	Materia orgánica	0.1217	1	9	0.7352
	Arcilla	4.5001	1	9	0.0629

Por su parte, el valor p (0.7064) de la prueba Shapiro-Wilk es mayor a  $\alpha=0.05$ , por lo que la hipótesis de normalidad de residuales no se rechaza.

Tabla A3 124 Valor p de la prueba Shapiro-Wilk para Triclosan Riego 5

W	Prob<W
0.954864	0.7064

## Ibuprofeno

De acuerdo al valor p obtenido de la tabla A3 126, se rechaza la hipótesis nula de no interacción para un nivel de significancia  $\alpha=0.05$ . Debido a que la primera hipótesis nula se rechaza, ya no es necesario probar las demás hipótesis.

Tabla A3 125 Analisis de Varianza para la Ibuprofeno en el Riego 5

Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de cuadrados	F	Valor p
Model	3	4.8276400	1.60921	16.4864	0.0027
Error	6	0.5856500	0.09761		
C. Total	9	5.4132900			

Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	F	Prob > F
Materia Orgánica	1	2.9172150	29.8869	0.0016
Arcilla	1	1.8480150	18.9330	0.0048
Materia Orgánica*Arcilla	1	0.0093750	0.0960	0.7671

La Tabla A3 127 muestra las medias de mínimos cuadrados obtenidas de la prueba de Tukey. Los niveles no conectados por la misma letra son significativamente diferentes a  $\alpha=0.05$ .

Tabla A3 126 Medias de mínimos cuadrados de la prueba de Tukey para Ibuprofeno Riego 5

Nivel				Medias de mínimos cuadrados
B,B	A			3.2000000
B,A	A	B		2.3850000
A,B		B	C	2.1600000
A,A			C	1.2200000

Se probaron la igualdad de varianzas (Tabla A3 128) y el ajuste de los residuales a una normal (Tabla A3 129). La independencia se asume debido a la aleatorización de las mediciones.

El valor p de la prueba O'Brien para los dos factores fue mayor a  $\alpha=0.05$ , por lo que la hipótesis de homogeneidad de varianzas no se rechaza.

Tabla A3 127 Prueba de O'Brien para Ibuprofeno en el Riego 5

Prueba	Factor	F	Grados de libertad del numerador	Grados de libertad del denominador	Valor p
O'Brien	Materia orgánica	2.4668	1	8	0.1549
	Arcilla	0.4360	1	8	0.5276

Por su parte, el valor p (0.6404) de la prueba Shapiro-Wilk es mayor a  $\alpha=0.05$ , por lo que la hipótesis de normalidad de residuales no se rechaza.

Tabla A3 128 Valor p de la prueba Shapiro-Wilk para Ibuprofeno en el Riego 5

W	Prob<W
0.947618	0.6404

## Naproxeno

De acuerdo al valor p obtenido de la tabla A3 130, se rechaza la hipótesis nula de no interacción para un nivel de significancia  $\alpha=0.05$ . Debido a que la primera hipótesis nula se rechaza, ya no es necesario probar las demás hipótesis.

Tabla A3 129 Análisis de Varianza de Naproxeno para Riego 5

Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de cuadrados	F	Valor p
Model	3	113.93869	37.9796	10.7467	0.0035
Error	8	28.27260	3.5341		
C. Total	11	142.21129			

Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	F	Prob > F
Materia Orgánica	1	75.250208	21.2928	0.0017
Arcilla	1	24.453075	6.9192	0.0302
Materia Orgánica*Arcilla	1	14.235408	4.0280	0.0796

La Tabla A3 131 muestra las medias de mínimos cuadrados obtenidas de la prueba de Tukey. Los niveles no conectados por la misma letra son significativamente diferentes a  $\alpha=0.05$ .

**Tabla A3 130 Medias de mínimos cuadrados de la prueba de Tukey para Naproxeno Riego 5**

Nivel		Medias de mínimos cuadrados
B,B	A	11.633333
B,A	A	10.956667
A,B	A	8.803333
A,A	B	3.770000

Se probaron la igualdad de varianzas (Tabla A3 132) y el ajuste de los residuales a una normal (Tabla A3 133). La independencia se asume debido a la aleatorización de las mediciones.

El valor p de la prueba O'Brien para los dos factores fue mayor a  $\alpha=0.05$ , por lo que la hipótesis de homogeneidad de varianzas no se rechaza.

**Tabla A3 131 Prueba de O'Brien para Naproxeno en el Riego 5**

Prueba	Factor	F	Grados de libertad del numerador	Grados de libertad del denominador	Valor p
O'Brien	Materia orgánica	1.5203	1	10	0.2458
	Arcilla	0.6852	1	10	0.4271

Por su parte, el valor p (0.1744) de la prueba Shapiro-Wilk es mayor a  $\alpha=0.05$ , por lo que la hipótesis de normalidad de residuales no se rechaza.

**Tabla A3 132 Valor p de la prueba Shapiro-Wilk para Naproxeno en el Riego 5**

W	Prob<W
0.903189	0.1744

## Diclofenaco

De acuerdo al valor p obtenido de la Tabla A3 134, se rechaza la hipótesis nula de no interacción para un nivel de significancia  $\alpha=0.05$ . Debido a que la primera hipótesis nula se rechaza, ya no es necesario probar las demás hipótesis.

**Tabla A3 133 Análisis de Varianza de Diclofenaco en el Riego 5**

Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de cuadrados	F	Valor p
Model	3	1.0474250	0.349142	14.0878	0.0015
Error	8	0.1982667	0.024783		
C. Total	11	1.2456917			

Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	F	Prob > F
Materia Orgánica	1	0.96900833	39.0992	0.0002
Arcilla	1	0.07840833	3.1638	0.1132
Materia Orgánica*Arcilla	1	0.00000833	0.0003	0.9858

La Tabla A3 135 muestra las medias de mínimos cuadrados obtenidas de la prueba de Tukey. Los niveles no conectados por la misma letra son significativamente diferentes a  $\alpha=0.05$ .

**Tabla A3 134 Medias de mínimos cuadrados de la prueba de Tukey para Diclofenaco en el Riego 5**

Nivel				Medias de mínimos cuadrados
B,B	A			0.88000000
B,A	A	B		0.71666667
A,B		B	C	0.31000000
A,A			C	0.15000000

Se probaron la igualdad de varianzas (Tabla A3 136) y el ajuste de los residuales a una normal (Tabla A3 137). La independencia se asume debido a la aleatorización de las mediciones.

El valor p de la prueba O'Brien para los dos factores fue mayor a  $\alpha=0.05$ , por lo que la hipótesis de homogeneidad de varianzas no se rechaza.

**Tabla A3 135 Prueba de O'Brien para Diclofenaco en el Riego 5**

Prueba	Factor	F	Grados de libertad del numerador	Grados de libertad del denominador	Valor p
O'Brien	Materia orgánica	0.3155	1	10	0.5867
	Arcilla	1.3147	1	10	0.2782

Por su parte, el valor p (0.0577) de la prueba Shapiro-Wilk es mayor a  $\alpha=0.05$ , por lo que la hipótesis de normalidad de residuales no se rechaza.

Tabla A3 136 Valor p de la prueba Shapiro-Wilk de Diclofenaco en el Riego 5

W	Prob<W
0.865711	0.0577

## RIEGO 6

### Nonilfenoles

De acuerdo al valor p obtenido de la Tabla A3 138, se rechaza la hipótesis nula de no interacción para un nivel de significancia  $\alpha=0.05$ . Debido a que la primera hipótesis nula se rechaza, ya no es necesario probar las demás hipótesis.

Tabla A3 137 Analisis de Varianza para Nonilfenoles en el Riego 6

Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de cuadrados	de F	Valor p
Model	3	5.8122277	1.93741	4.9172	0.0319
Error	8	3.1520400	0.39400		
C. Total	11	8.9642677			

Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	F	Prob > F
Materia Orgánica	1	0.0000030	0.0000	0.9979
Arcilla	1	5.3520163	13.5836	0.0062
Materia Orgánica*Arcilla	1	0.4602083	1.1680	0.3113

La Tabla A3 139 muestra las medias de mínimos cuadrados obtenidas de la prueba de Tukey. Los niveles no conectados por la misma letra son significativamente diferentes a  $\alpha=0.05$ .

Tabla A3 138 Medias de mínimos cuadrados de la prueba de Tukey para Nonilfenoles en el Riego 6

Nivel			Medias de minimos cuadrados
A,A	A		2.4233333
B,A	A	B	2.0326667
B,B	A	B	1.0886667
A,B		B	0.6960000

Se probaron la igualdad de varianzas (Tabla A3 140) y el ajuste de los residuales a una normal (Tabla A3 141). La independencia se asume debido a la aleatorización de las mediciones.

El valor p de la prueba O'Brien para los dos factores fue mayor a  $\alpha=0.05$ , por lo que la hipótesis de homogeneidad de varianzas no se rechaza.

**Tabla A3 139 Prueba de O'Brien de Nonilfenoles en el Riego 6**

Prueba	Factor	F	Grados de libertad del numerador	Grados de libertad del denominador	Valor p
O'Brien	Materia orgánica	2.1627	1	10	0.1721
	Arcilla	1.6841	1	10	0.2235

Por su parte, el valor p (0.1754) de la prueba Shapiro-Wilk es mayor a  $\alpha=0.05$ , por lo que la hipótesis de normalidad de residuales no se rechaza.

**Tabla A3 140 Valor p de la prueba Shapiro-Wilk para Nonilfenoles en el Riego 6**

W	Prob<W
0.903381	0.1754

## Triclosan

De acuerdo a los valores p obtenidos en la Tabla A3 142, se muestra que no existe interacción entre los factores materia orgánica y arcilla, ni efecto por el factor materia orgánica o por el factor arcilla para una  $\alpha=0.05$ .

**Tabla A3 141 Analisis de Varianza de Triclosan en el Riego 6**

Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de cuadrados	F	Valor p
Model	3	0.01609923	0.005366	1.3307	0.3493
Error	6	0.02419717	0.004033		
C. Total	9	0.04029640			

Se probaron la igualdad de varianzas (Tabla A3 143) y el ajuste de los residuales a una normal (Tabla A3 144). La independencia se asume debido a la aleatorización de las mediciones.



El valor p de la prueba O'Brien para los dos factores fue mayor a  $\alpha=0.05$ , por lo que la hipótesis de homogeneidad de varianzas no se rechaza.

Tabla A3 142 Prueba de O'Brien de Triclosan en el Riego 6

Prueba	Factor	F	Grados de libertad del numerador	Grados de libertad del denominador	Valor p
O'Brien	Materia orgánica	1.9756	1	8	0.1975
	Arcilla	1.8940	1	8	0.2060

Se realizó la prueba de Shapiro-Wilk donde, el valor p (0.0072) es menor a  $\alpha=0.05$ , por lo que la hipótesis nula se rechaza, esto podría deberse a que el tamaño de la muestra es pequeño.

Tabla A3 143 Valor p para la prueba Shapiro-Wilk de Triclosan en el Riego 6

W	Prob<W
0.775057	0.0072

## Ibuprofeno

De acuerdo al valor p obtenido de la Tabla A3 145, se rechaza la hipótesis nula de no interacción para un nivel de significancia  $\alpha=0.05$ . Debido a que la primera hipótesis nula se rechaza, ya no es necesario probar las demás hipótesis.

Tabla A3 144 Analisis de varianza de Ibuprofeno en el Riego 6

Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de cuadrados	F	Valor p
Model	3	4.8282123	1.60940	8.9776	0.0123
Error	6	1.0756098	0.17927		
C. Total	9	5.9038221			

Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	F	Prob > F
Materia Orgánica	1	1.5775574	8.8000	0.0251
Arcilla	1	3.1460020	17.5491	0.0058
Materia Orgánica*Arcilla	1	0.3228134	1.8007	0.2282

La Tabla A3 146 muestra las medias de mínimos cuadrados obtenidas de la prueba de Tukey. Los niveles no conectados por la misma letra son significativamente diferentes a  $\alpha=0.05$ .

**Tabla A3 145 Medias de mínimos cuadrados de la prueba de Tukey para Ibuprofeno Riego 6**

Nivel			Medias de mínimos cuadrados
B,B	A		2.4866667
A,B	A		2.0426667
B,A	A	B	1.7085000
A,A		B	0.5310000

Se probaron la igualdad de varianzas (Tabla A3 147) y el ajuste de los residuales a una normal (Tabla A3 148). La independencia se asume debido a la aleatorización de las mediciones.

El valor p de la prueba O'Brien para los dos factores fue mayor a  $\alpha=0.05$ , por lo que la hipótesis de homogeneidad de varianzas no se rechaza.

**Tabla A3 146 Prueba de O'Brien para Ibuprofeno en el Riego 6**

Prueba	Factor	F	Grados de libertad del numerador	Grados de libertad del denominador	Valor p
O'Brien	Materia orgánica	0.1319	1	8	0.7258
	Arcilla	0.0340	1	8	0.8582

Por su parte, el valor p (0.1757) de la prueba Shapiro-Wilk es mayor a  $\alpha=0.05$ , por lo que la hipótesis de normalidad de residuales no se rechaza.

**Tabla A3 147 Valor p de la prueba Shapiro-Wilk de Ibuprofeno Riego 6**

W	Prob<W
0.891360	0.1757

## Naproxeno

De acuerdo al valor p obtenido de la tabla A3 149, se rechaza la hipótesis nula de no interacción para un nivel de significancia  $\alpha=0.05$ . Debido a que la primera hipótesis nula se rechaza, ya no es necesario probar las demás hipótesis.

**Tabla A3 148 Analisis de Varianza de Naproxeno en el Riego 6**

Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de cuadrados	F	Valor p
Model	3	137.19681	45.7323	24.8204	0.0009
Error	6	11.05519	1.8425		
C. Total	9	148.25200			

Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	F	Prob > F
Materia Orgánica	1	97.746712	53.0502	0.0003
Arcilla	1	39.382202	21.3740	0.0036
Materia Orgánica*Arcilla	1	4.984707	2.7054	0.1511

La Tabla A3 150 muestra las medias de mínimos cuadrados obtenidas de la prueba de Tukey. Los niveles no conectados por la misma letra son significativamente diferentes a  $\alpha=0.05$ .

**Tabla A3 149 Medias de mínimos cuadrados de la prueba de Tukey para Naproxeno en el Riego 6**

Nivel			Medias de mínimos cuadrados
B,B	A		13.114667
B,A	A	B	10.505000
A,B		B	8.174000
A,A		C	2.682000

Se probaron la igualdad de varianzas (Tabla A3 151) y el ajuste de los residuales a una normal (Tabla A3 152). La independencia se asume debido a la aleatorización de las mediciones.

El valor p de la prueba O'Brien para los dos factores fue mayor a  $\alpha=0.05$ , por lo que la hipótesis de homogeneidad de varianzas no se rechaza.

**Tabla A3 150 Prueba de O'Brien para Naproxeno en el Riego 6**

Prueba	Factor	F	Grados de libertad del numerador	Grados de libertad del denominador	Valor p

Prueba	Factor	F	Grados de libertad del numerador	Grados de libertad del denominador	Valor p
O'Brien	Materia orgánica	0.5474	1	8	0.4805
	Arcilla	0.3537	1	8	0.5685

Por su parte, el valor p (0.0928) de la prueba Shapiro-Wilk es mayor a  $\alpha=0.05$ , por lo que la hipótesis de normalidad de residuales no se rechaza.

Tabla A3 151 Valor p de la prueba Shapiro-Wilk para Naproxeno en el Riego 6

W	Prob<W
0.867230	0.0928

## Diclofenaco

De acuerdo al valor p obtenido de la tabla A3 153, se rechaza la hipótesis nula de no interacción para un nivel de significancia  $\alpha=0.05$ . Debido a que la primera hipótesis nula se rechaza, ya no es necesario probar las demás hipótesis.

Tabla A3 152 Analisis de Varianza de Diclofenaco para el Riego 6

Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de cuadrados	F	Valor p
Model	3	0.69771190	0.232571	25.8381	0.0008
Error	6	0.05400650	0.009001		
C. Total	9	0.75171840			

Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	F	Prob > F
Materia Orgánica	1	0.66591735	73.9819	0.0001
Arcilla	1	0.01432215	1.5912	0.2540
Materia Orgánica*Arcilla	1	0.00113535	0.1261	0.7346

La Tabla A3 154 muestra las medias de mínimos cuadrados obtenidas de la prueba de Tukey. Los niveles no conectados por la misma letra son significativamente diferentes a  $\alpha=0.05$ .

**Tabla A3 153 Medias de mínimos cuadrados de la Prueba de Tukey para Diclofenaco Riego 6**

Nivel			Medias de mínimos cuadrados
B,B	A		0.80900000
B,A	A		0.75350000
A,B		B	0.30400000
A,A		B	0.20500000

Se probaron la igualdad de varianzas (Tabla A3 155) y el ajuste de los residuales a una normal (Tabla A3 156). La independencia se asume debido a la aleatorización de las mediciones.

El valor p de la prueba O'Brien para los dos factores fue mayor a  $\alpha=0.05$ , por lo que la hipótesis de homogeneidad de varianzas no se rechaza.

**Tabla A3 154 Prueba de O'Brien para Diclofenaco Riego 6**

Prueba	Factor	F	Grados de libertad del numerador	Grados de libertad del denominador	Valor p
O'Brien	Materia orgánica	0.7107	1	8	0.4237
	Arcilla	0.5804	1	8	0.4680

Por su parte, el valor p (0.8679) de la prueba Shapiro-Wilk es mayor a  $\alpha=0.05$ , por lo que la hipótesis de normalidad de residuales no se rechaza.

**Tabla A3 155 Valor p de la prueba Shapiro-Wilk para Diclofenaco Riego 6**

W	Prob<W
0.967618	0.8679