

UNIVERSIDAD DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS



“ESTUDIO DE ADSORCIÓN DE 17 α -ETINILESTRADIOL Y TRICLOSÁN EN SUELOS TRATADOS CON BIOSÓLIDO Y DETERMINACIÓN DE LA FRACCIÓN BIODISPONIBLE DE LOS COMPUESTOS A TRAVÉS DE PLANTAS DE TRIGO”.

Tesis presentada para optar al grado de Magíster en Química
área de Especialización en Medio Ambiente y Memoria para
optar al Título de Químico por:

ROMINA CECILIA CANTARERO CALDERÓN

Directores de Tesis: MQ. Inés Ahumada Torres.

Dr. Pablo Richter Duk.

Santiago, Chile

Noviembre 2014

ÍNDICE DE CONTENIDOS

Índice de Tablas	ix
Índice de Figuras	x
Resumen	xii
Summary	xiv
I. Introducción.	1
II. Hipótesis.	13
III. Objetivo.	14
3.1 Objetivo General.	14
3.2 Objetivos Específicos.	14
IV. Materiales y Métodos.	15
4.1 Reactivos.	15
4.2 Estándares.	15
4.3 Materiales.	15
4.4 Semillas.	15
4.5 Instrumentos y Equipos.	16
4.6 Cromatógrafo GC-MS.	16
4.7 Cromatógrafo HPLC.	17
4.8 Identificación Cromatográfica.	17
4.8.1 Identificación mediante GC-MS.	17
4.8.2 Identificación mediante HPLC-MS.	18
4.9 Caracterización física y química de suelos y biosólido.	18
4.9.1 Determinación del pH.	18
4.9.2 Determinación del contenido de Materia Orgánica (MO).	18
4.9.3 Determinación de la Textura de los Suelos.	19
4.10 Determinación de la concentración total de 17 α -etinilestradiol y triclosán en biosólido y suelos de distinta procedencia.	20
4.10.1 Purificación de los extractos.	20
4.10.2 Análisis mediante GC-MS.	20

4.11 Fortificación del biosólido con 17 α -etinilestradiol y triclosán.	21
4.12 Determinación de la fracción biodisponible de EE2 y TCS mediante cultivos con plantas de trigo en suelos controles y tratados con biosólidos.	21
4.13 Determinación del factor de bioacumulación de EE2 y TCS mediante cultivos con plantas de trigo en arena y suelos controles y tratados con biosólidos.	24
4.14 Estudio de adsorción de 17 α -etinilestradiol y triclosán.	24
4.14.1 Determinación de las constantes K_f , K_d y K_{oc} de EE2 y TCS en los suelos y mezclas suelo-biosólido.	24
4.15 Estudio de desorción de triclosán y 17 α -etinilestradiol	25
V. Resultados y Discusión.	26
5.1 Optimización del método de derivatización de 17 α -etinilestradiol y triclosán.	26
5.2 Caracterización física y química de Suelos y Biosólido.	32
5.3 Determinación de la concentración total de 17 α -etinilestradiol y Triclosán en biosólido y suelos de distinta procedencia.	32
5.4 Determinación de la fracción biodisponible de TCS mediante cultivos con plantas de trigo en suelos controles y tratados con distintas dosis de biosólido.	33
5.5 Determinación del factor de bioacumulación de EE2 y TCS mediante cultivos con plantas de trigo en suelos controles y tratados con biosólidos.	37
5.6 Biomasa de las plantas de trigo.	41
5.7 Estudio de adsorción de 17 α -etinilestradiol y Triclosán.	43
5.7.1 Determinación del tiempo de equilibrio.	43
5.7.2 Determinación de las isotermas de adsorción mediante experimentos en batch en suelos con y sin aplicación de biosólido en la dosis de 90 Mg ha^{-1} .	44
5.7.2 Determinación de las constantes K_f , K_d y K_{oc} de 17 α -etinilestradiol y Triclosán en suelos y mezclas suelo-	48

	biosólido.	
5.8	Estudio de desorción de Triclosán y 17α-Ethinilestradiol	50
VI.	Conclusión.	52
VII.	Referencias.	54
VIII.	Anexos.	61

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.	Propiedades físicas y químicas del 17 α -etinilestradiol (EE2).	6
Tabla 2.	Propiedades físicas y químicas del triclosán (TCS).	7
Tabla 3.	Tiempos de retención y masas correspondientes a los compuestos sililados.	17
Tabla 4.	Propiedades físicas y químicas de suelos Lampa y Lo Prado y del biosólido.	32
Tabla 5.	FBC de TCS en plantas de trigo cultivadas en arena y en los suelos Lampa y Lo Prado tratados con biosólido natural y enriquecido en la dosis de 90 Mgha ⁻¹ .	35
Tabla 6.	FBC de EE2 en plantas de trigo cultivadas en arena y en los suelos Lampa y Lo Prado tratados con biosólido natural y enriquecido en la dosis de 90 Mgha ⁻¹ .	39
Tabla 7.	Biomasa promedio de plantas de trigo cultivadas en arena y suelos con y sin aplicación de biosólidos natural y enriquecido.	41
Tabla 8.	Coefficientes de adsorción para 17 α -etinilestradiol y Triclosán en los suelos Lampa y Lo Prado con y sin biosólido.	49
Tabla 9.	Porcentaje de desorción de TCS y EE2 en suelos Lampa y Lo Prado con y sin biosólido en un periodo de 24 horas.	50
Tabla 10.	Concentración de TCS encontrada en las plantas de trigo cultivadas en arena y en los suelos Lampa y Lo Prado enmendados con una dosis de 90 Mgha ⁻¹ de biosólido natural y enriquecido con TCS.	61
Tabla 11.	Concentración de EE2 encontrada en las plantas de trigo cultivadas en arena y en los suelos Lampa y Lo Prado enmendados con una dosis de 90 Mgha ⁻¹ de biosólido natural y enriquecido con EE2.	61

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura molecular del 17 α -Ethinilestradiol (EE2).	4
Figura 2. Estructura molecular del Triclosán (TCS).	6
Figura 3. Derivatizantes MSTFA, MTBSTFA y BSTFA utilizados comúnmente en los procesos de derivatización de analitos.	9
Figura 4. Tipos de adsorción.	10
Figura 5. Triangulo textural para suelos.	19
Figura 6. Proceso de fortificación de los suelos y arena con TCS y EE2, en el rotavapor.	21
Figura 7. Semillas de plantas de trigo sembradas en arena y en los suelos Lampa y Lo Prado.	22
Figura 8. Plantas de trigo obtenidas luego de un periodo de 30 días.	23
Figura 9. Estructuras de la derivatización de EE2 efectuada por los derivatizantes MTBSTFA (Mono-TBS-EE2) y MSTFA (di-TMS-EE2).	26
Figura 10. Estructuras de los productos obtenidos en la derivatización de EE2 con MSTFA sin piridina a 20 y 65°C.	27
Figura 11. Cromatogramas Fullscan a 20 (a) y 65°C (b) de EE2 derivatizado con MSTFA sin la utilización de piridina. Los tiempos 24,39; 25,03 y 25,59 corresponden a los productos mono-TMS-E2, TMS-E1 y di-TMS-EE2 respectivamente.	28
Figura 12. Estructura de la hormona esterogénica Estrona (E1).	29
Figura 13. Cromatogramas Fullscan a 20 (a) y 50 °C (b) de EE2 derivatizado con 50 μ L de MSTFA y 50 μ L de Piridina. Los tiempos 24,39; 25,03 y 25,59 corresponden a los productos mono-TMS-E2, TMS-E1 y di-TMS-EE2 respectivamente.	30

Figura 14. Cromatogramas Fullscan a 65 (c) y 80°C (d) de EE2 derivatizado con 50µL de MSTFA y 50µL de Piridina. Los tiempos 24,39; 25,03 y 25,59 corresponden a los productos mono-TMS-E2, TMS-E1 y di-TMS-EE2 respectivamente.	31
Figura 15. Concentración de TCS y EE2 presente en las raíces y en la parte aérea de las plantas cultivadas en arena y en los suelos Lampa y Lo Prado tratados con una dosis de biosólido de 90 Mgha ⁻¹ .	35
Figura 16. Concentración de TCS y EE2 presente en las raíces y en la parte aérea de las plantas cultivadas en arena y en los suelos Lampa y Lo Prado tratados con una dosis de 90 Mgha ⁻¹ de biosólido enriquecido con 10mgkg ⁻¹ .	36
Figura 17. Tiempo de equilibrio de EE2 y TCS en el suelo Lampa.	43
Figura 18. Isotermas de adsorción de Triclosán en suelos Lampa y Lo Prado con y sin aplicación de biosólido. Los valores representan el promedio (n = 2) y las barras de error indican la desviación estándar (± DS).	45
Figura 19. Isotermas de adsorción de EE2 en suelos Lampa y Lo Prado con y sin aplicación de biosólido. Los valores representan el promedio (n=2) y las barras de error indican la desviación estándar (±DS).	46
Figura 20. Cromatograma y espectro de masas para el TCS.	62
Figura 21. Cromatograma y espectro de masas para (20,21) ¹³ C ₁₂ - TCS.	63
Figura 22. Cromatograma y espectro de masas para EE2.	64
Figura 23. Cromatograma y espectro de masas para (20,21) ¹³ C ₂ -EE2.	65