

UNIVERSIDAD DE CHILE
DOCTORADO EN QUÍMICA



**“DESARROLLO DE MÉTODOS SIMULADORES PARA
DETERMINAR LA FRACCIÓN BIODISPONIBLE DE
TRICLOCARBÁN EN SUELOS TRATADOS CON BIOSÓLIDOS”**

**Tesis presentada a la Universidad de Chile
para optar al Grado de Doctor en Química**

Por:

MARCELA VICTORIA VALENZUELA ANDRADE

Directores de Tesis

**INÉS AHUMADA TORRES
PABLO RICHTER DUK**

**SANTIAGO- CHILE
2016**

ÍNDICE

I.	INTRODUCCIÓN	1
1.1.	Biosólidos y su utilización	1
1.2.	Contaminantes emergentes	4
1.3.	Triclocarbán y su presencia en matrices ambientales	6
1.4.	Determinación de triclocarbán	10
1.5.	Métodos simuladores	13
1.5.1.	Ciclodextrinas	14
1.5.2.	Extracciones en fase sólida	17
1.6.	Fracción biodisponible y métodos biosimuladores	21
II.	HIPÓTESIS	23
III.	OBJETIVOS	24
3.1.	Objetivo general	24
3.2.	Objetivos específicos	24
IV.	MATERIALES Y MÉTODOS	25
4.1.	Materiales, reactivos e instrumentación	25
4.1.1.	Estándares	25
4.1.2.	Reactivos	25
4.1.3.	Equipos de extracción utilizados	26
4.1.4.	Software	26
4.1.5.	Semillas	26
4.1.6.	Instrumentación cromatográfica	26
4.1.6.1.	HPLC-DAD	27
4.1.6.2.	LC-MS/MS a	28
4.1.6.3.	LC-MS/MS b	29

4.2.	Suelos y biosólidos	31
4.2.1.	Suelos y biosólido de Chile	31
4.2.2.	Suelo y biosólido de Estados Unidos	31
4.2.3.	Suelo y biosólido de Canadá	32
4.3.	Caracterización física y química de suelos y biosólidos	32
4.3.1.	Determinación de pH	32
4.3.2.	Determinación de carbono orgánico (CO)	33
4.3.3.	Determinación de la capacidad de intercambio catiónico (CIC)	33
4.3.4.	Determinación de la conductividad eléctrica	33
4.3.5.	Determinación de textura: Método Bouyoucos	34
4.4.	Determinación de la fracción biodisponible de TCC a través de ensayos con plantas de trigo (<i>Triticum aestivum</i>)	34
4.4.1.	Chile	34
4.4.2.	Estados Unidos	36
4.4.3.	Canadá	37
4.5.	Optimización de método de extracción de triclocarbán	38
4.5.1.	Extracción en fase sólida	38
4.5.1.1.	Estudio de reconstitución de la muestra	39
4.5.1.2.	Estudio de elución de la muestra	39
4.6.	Determinación de TCC en suelos, biosólidos, suelos tratados con biosólido y tejido vegetal	40
4.7.	Desarrollo de métodos biosimuladores de triclocarbán en suelos tratados con biosólidos	42
4.7.1.	Optimización del método de extracción de triclocarbán con HP- β -CD	42
4.7.1.1.	Optimización de la extracción líquido-líquido	43
4.7.1.2.	Optimización del tiempo de agitación suelo-HP- β -CD	44

4.7.2.	Optimización de la extracción de triclocarbán con disco rotatorio desde muestras acuosas	44
4.7.2.1.	Variables de extracción	45
4.7.2.2.	Variables de desorción	45
4.7.2.3.	Número de etapas de desorción	46
4.7.2.4.	Estudio de variables generales para RDSE	47
4.7.2.5.	Ensayos de recuperación de TCC	47
4.8.	Aplicación de métodos simuladores a los suelos tratados con biosólido	48
4.8.1.	Método simulador: tratamiento con HP- β -CD	48
4.8.2.	Método simulador: tratamiento con CaCl_2 0,001 M y concentración con RDSE (EA/RDSE)	49
4.8.2.1.	Método de rotación horizontal	49
4.8.2.2.	Método de rotación vertical	50
4.9.	Modelamiento de la fracción biodisponible de TCC con las fracciones obtenidas por los métodos simuladores	51
V.	RESULTADOS Y DISCUSION	52
5.1.	Características físicas y químicas de los suelos y biosólidos en estudio	52
5.2.	Optimización del método de extracción de triclocarbán	53
5.2.1.	Extracción en fase sólida de triclocarbán	53
5.2.1.	Etapas de reconstitución de la muestra	54
5.2.2.	Etapas de elución de la muestra	54
5.3.	Determinación del contenido de triclocarbán	55
5.3.1.	Contenido de triclocarbán en suelos y biosólidos	55
5.3.2.	Contenido de triclocarbán en los sistemas suelo-biosólido	56

5.3.	Determinación de la fracción biodisponible de triclocarbán a través de cultivos de plantas de trigo	59
5.3.1.	Biomasa de las plantas de trigo en los distintos sistemas	59
5.3.2.	Determinación de la concentración de triclocarbán en los cultivos de plantas de trigo en los sistemas suelo-biosólido	63
5.3.3.	Factor de translocación de triclocarbán	67
5.4.	Desarrollo de métodos biosimuladores de triclocarbán	70
5.4.1.	Optimización de una metodología con HP- β -CD	70
5.4.1.1.	Estudio del solvente de extracción	70
5.4.1.2.	Estudio del tiempo de equilibrio	71
5.4.2.	Optimización de la extracción con disco rotatorio de triclocarbán desde extractos acuosos.	72
5.4.2.1.	Estudio de variables de la etapa de extracción	72
5.4.2.2.	Estudio de variables de la desorción.	74
5.4.2.3.	Número de etapas de desorción	77
5.4.2.4.	Optimización de variables generales	77
5.4.2.5.	Ensayos de recuperación de TCC	81
5.5.	Aplicación de los métodos simuladores de TCC a los suelos tratados con biosólido	82
5.5.1.	Tratamiento con HP- β -CD	82
5.5.2.	Tratamiento con solución acuosa/RDSE	84
5.5.2.1.	Modo de rotación horizontal (EA/RDSEh)	84
5.5.2.2.	Modo de rotación vertical (EA/RDSEv)	86
5.6.	Factores de concentración de triclocarbán	87
5.6.1.	Factores de bioconcentración (FBC) plantas de trigo	88
5.6.2.	Factores de concentración: métodos simuladores	93

5.7.	Modelamiento de la fracción biodisponible de TCC con las fracciones obtenidas por los métodos biosimuladores	94
5.7.1.	Modelamiento con HP- β -CD	95
5.7.2.	Modelamiento con EA/RDSE	98
VI.	CONCLUSIONES	102
VII.	REFERENCIAS	104
VIII.	ANEXOS	114

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1	Propiedades físicas y químicas de triclocarbán	7
Tabla 2	Complejos de inclusión con ciclodextrinas	16
Tabla 3	Variables codificadas para la extracción	45
Tabla 4	Factores evaluados para la desorción	46
Tabla 5	Número de etapas de la desorción	47
Tabla 6	Características físicas y químicas de los suelos	52
Tabla 7	Características físicas y químicas de biosólidos	53
Tabla 8	Estudio de recuperación de TCC de la etapa de reconstitución	54
Tabla 9	Estudio de recuperación en la etapa de elución	55
Tabla 10	Concentración de TCC en suelo y biosólido	56
Tabla 11	Concentración de TCC en suelos tratados con BLA y BCH	57
Tabla 12	Concentración de TCC en suelos tratados con BLA-E	57
Tabla 13	Concentración de TCC en sistema tratado con BGU	58
Tabla 14	Biomasa de las plantas cultivadas en el suelo TQ	60
Tabla 15	Biomasa de las plantas cultivadas en el suelo CL	61
Tabla 16	Biomasa de las plantas cultivadas en el suelo GE	61
Tabla 17	Biomasa de las plantas cultivadas en el suelo GU	62
Tabla 18	Comparación de factores de translocación de triclocarbán	69
Tabla 19	Recuperación de TCC para el disolvente de extracción de HP- β -CD	71
Tabla 20	Resultado de diseño de experimento de la extracción	73
Tabla 21	Resultado de diseño de experimentos de la desorción	75
Tabla 22:	Ensayos de recuperación de triclocarbán en agua potable.	82
Tabla 23	FBC-R de TCC	89

Tabla 24	FBC-PA de TCC	90
Tabla 25	FBC para triclocarbán en distintos estudios	91
Tabla 26	FC-HP- β -CD de triclocarbán	93
Tabla 27	FC-EA/RDSE de triclocarbán	94
Tabla 28	Resumen estadístico del modelamiento con HP- β -CD	97
Tabla 29	Resumen estadístico del modelamiento con EA/RDSE	101

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1	Estructura de triclocarbán	6
Figura 2	Esquema de Oasis® HLB	12
Figura 3	Esquema de la forma toroidal de las ciclodextrinas	15
Figura 4	Disposición de los grupos en las ciclodextrinas	15
Figura 5	Estructura del polidimetilsiloxano (PDMS)	18
Figura 6	Conformaciones del disco	20
Figura 7	Modos de rotación del disco, a) modo horizontal y b) modo vertical	21
Figura 8	Cromatograma (a) y espectro de absorción (b) de TCC	27
Figura 9	Espectro de masa de primer orden de TCC	28
Figura 10	Espectro de masa de segundo orden (a) y cromatograma (b) de TCC.	29
Figura 11	Cromatograma (a) y espectro de masa (b) de las transiciones de TCC y $^{13}\text{C}_{13}$ -TCC	30
Figura 12	Cromatogramas correspondientes de TCC y $^{13}\text{C}_{13}$ -TCC	30
Figura 13	Estudios de biodisponibilidad de TCC en Chile	35
Figura 14	Estudio de biodisponibilidad en Estados Unidos	36
Figura 15	Esquema de extracción de TCC desde tejido vegetal	41
Figura 16	Esquema de la limpieza de las muestras	41
Figura 17	Esquema del método simulador: tratamiento con HP- β -CD	49
Figura 18	Esquema del método simulador: EA/RDSE horizontal	50
Figura 19	Esquema del método simulador: EA/RDSE vertical	51
Figura 20	Concentración de TCC en los sistemas de suelo TQ	64
Figura 21	Concentración de TCC en los sistemas de suelo CL	65
Figura 22	Concentración de TCC en los sistemas de suelo GE	65

Figura 23	Concentración de TCC en el sistema GU-BGU	66
Figura 24	FT de TCC de los sistemas TQ-BLA-E, CL-BLA-E y GE-BCH	68
Figura 25	Perfil del tiempo de extracción de TCC con HP- β -CD	71
Figura 26	Carta Pareto estandarizada para la recuperación de la extracción de triclocarbán	74
Figura 27	Carta Pareto estandarizada para la recuperación de la desorción de triclocarbán	76
Figura 28	Superficie de respuesta estimada para la desorción de triclocarbán	76
Figura 29	Efecto de la velocidad de rotación del disco en la extracción de triclocarbán	78
Figura 30	Diagrama de la capa límite de la extracción	78
Figura 31	Efecto pH en la extracción de triclocarbán	79
Figura 32	Diagrama de triclocarbán y pH	80
Figura 33	Efecto del volumen de muestra en el tiempo de extracción de TCC	81
Figura 34	Extracción de TCC con HP- β -CD de los sistemas tratados con BLA	83
Figura 35	Extracción de TCC con HP- β -CD de los sistemas tratados con BLA-E y BCH)	83
Figura 36	Extracción de TCC con HP- β -CD del sistema tratado con BGU	84
Figura 37	Extracción de TCC con EA/RDSE _n del sistema GE-BCH	85
Figura 38	Extracción de TCC con EA/RDSE _n del sistema GU-BGU	85
Figura 39	Extracción de TCC con EA/RDSE _v	87
Figura 40	Modelamiento de concentraciones de TCC (raíces y HP- β -CD) para los sistemas tratados con distintas dosis de biosólido	95
Figura 41	Modelamiento de concentraciones de TCC (raíces y HP- β -CD) para el sistema tratado con la misma dosis de biosólido	96
Figura 42	Modelamiento de concentraciones de TCC (parte aérea y HP- β -CD) para el sistema tratado con distintas dosis de biosólido	96

Figura 43	Modelamiento de concentraciones de TCC (raíces y EA/RDSE _v) para los sistemas TQ-BLA-E y CL-BLA-E	98
Figura 44	Modelamiento de concentraciones de TCC (parte aérea y EA/RDSE _v) para los sistemas TQ-BLA-E y CL-BLA-E	99
Figura 45	Modelamiento de concentraciones de TCC (raíces y EA/RDSE _n) para los sistemas GE-BCH y GU-BGU	99
Figura 46	Modelamiento de concentraciones de TCC (parte aérea y EA/RDSE _n) para los sistemas GE-BCH	100