

# Determination of the adsorption capacity of ibuprofen and diclofenac in agricultural venezuelan soils

Angelina Correia<sup>a</sup>, Neudis Subero<sup>b</sup>, Lisbeth Manganiello<sup>c</sup>, Lily Marcano<sup>\*b</sup>

<sup>a</sup>Centro de Investigaciones Ambientales (CIAUC) - Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela

<sup>b</sup>Laboratorio de Investigación y Tecnología de Suelo y Ambiente (LITSA), Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela

<sup>c</sup>Centro de Investigaciones Química (CIQ), Laboratorio de HPLC, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela

---

## Abstract.-

The high consumption of non-steroidal anti-inflammatory analgesics and their low removal in wastewater treatment plants origins that their residues can be found in the effluents and the sludge, which constitute an important source of pharmaceutical compounds to the soil. The objective of this study was to determine the adsorption capacity of ibuprofen and diclofenac in two agricultural venezuelan soils through adsorption isotherms, which were developed by batch tests. The remnant pharmaceutical concentration in the aqueous phase was determined by high-resolution liquid chromatography with UV detector. The agitation time needed to reach the equilibrium condition was 8 hours and the soil/solution ratio was set to 1/2. The adsorptions of each pharmaceutical compound was adjusted by the Freundlich's model. The adsorption coefficients were higher in the soil with acid pH because of the increasing in the non-dissociated form of the compounds, which promotes a larger interaction with the organic matter of the soil.

**Keywords:** soils; sorption; non-steroidal anti-inflammatory analgesics; ionization; HPLC; UV detector

## Determinación de la capacidad de adsorción del ibuprofeno y el diclofenac en suelos agrícolas venezolanos

### Resumen.-

El alto consumo de analgésicos anti-inflamatorios no esteroideos y su baja remoción en plantas de tratamientos de aguas residuales, trae como consecuencia que residuos de los mismos estén presentes en los efluentes y en los lodos, los cuales son fuentes importantes de introducción de compuestos farmacéuticos al suelo. El objetivo de este trabajo fue determinar la capacidad de adsorción del ibuprofeno y el diclofenac en dos suelos agrícolas venezolanos a través de isothermas de adsorción, las cuales se realizaron mediante pruebas por carga. La concentración del fármaco remanente en la solución acuosa se determinó por cromatografía líquida de alta resolución, con detector UV. El tiempo de agitación para alcanzar la condición de equilibrio fue de 8 horas y la relación suelo/solución se fijó en 1/2. La adsorción de cada compuesto se ajustó al modelo de Freundlich. Se obtuvieron coeficientes de adsorción mayores en el suelo con pH ácido, debido al incremento de la forma no disociada de los compuestos, lo cual favorece un mayor número de interacciones con la materia orgánica del suelo.

**Palabras clave:** suelos; sorción; analgésicos anti-inflamatorios no esteroideos; HPLC; detector UV

Recibido: diciembre 2016

Aceptado: febrero 2017

---

\*Autor para correspondencia

Correo-e: lily\_marcano10@hotmail.com (Lily Marcano)

### 1. Introducción

El incremento de la población mundial ha originado en las últimas décadas un aumento en la producción de fármacos, ampliamente utilizados en medicina humana y veterinaria. El uso

continuo de compuestos farmacéuticos (CF) trae como consecuencia que residuos de los mismos entren en el ambiente pudiendo alcanzar diferentes compartimientos ambientales, como cuerpos de agua y el suelo. El consumo de los fármacos se considera una de las principales fuentes de entrada de CF al ambiente, ya que después de su absorción en el organismo, los mismos son metabolizados y excretados, lo que lleva a una descarga de mezclas complejas de principios activos y sus productos de degradación en las redes cloacales y finalmente en las plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR). Estudios realizados han reportado la presencia de CF en PTAR a nivel internacional [1, 2, 3, 4, 5], donde muchos fármacos no son completamente degradados, distribuyéndose entre los efluentes y los lodos. De igual forma se han detectado fármacos en aguas superficiales [6], agua de mar [7] y agua potable [8].

La reutilización de aguas residuales con fines de riego y la incorporación de lodos y estiércol como enmiendas orgánicas representan vías importantes de introducción de CF al suelo [9, 10], que por escorrentía pueden llegar a las aguas superficiales [11] y según las características del suelo pueden alcanzar las aguas subterráneas [12]. La adsorción es un proceso fundamental en la interacción del fármaco con los constituyentes sólidos del suelo, ya que afecta la concentración del compuesto en la solución, y por tanto, condiciona su transporte y disponibilidad. De esta forma, la partición del fármaco entre las fases líquida y adsorbente puede afectar su transformación química y/o biológica [13], su absorción por las plantas [14] y la contaminación potencial de las aguas subterráneas.

Los ensayos de equilibrio por carga constituye el método más utilizado a escala de laboratorio para describir la adsorción de fármacos en el suelo, así como el uso de modelos de adsorción que relacionan la distribución de los componentes de la fase acuosa a la superficie de las fracciones sólidas del suelo. Investigaciones recientes han estudiado los procesos de adsorción de CF en suelos [13, 15, 16, 17], cuyos resultados muestran que la capacidad del suelo de adsorberlos varían ampliamente en función a sus propiedades (materia orgánica, pH, textura, actividad biológica)

y a las características particulares del fármaco (solubilidad, hidrofobicidad, constante de acidez, toxicidad).

Entre los CF más utilizados en Venezuela destacan los analgésicos anti-inflamatorios no esteroideos, siendo de relevancia ambiental el ibuprofeno y el diclofenac, recientemente detectados en una PTAR nacional [18], los cuales pueden llegar a alcanzar el suelo debido a técnicas de reutilización de aguas y lodos residuales empleadas en el país. Es importante destacar que Venezuela presenta una insuficiencia en las redes de recolección de las aguas servidas, además de un déficit en el tratamiento de las aguas residuales, originando descargas directas de estas aguas sin ningún tratamiento en los cauces naturales y en el suelo.

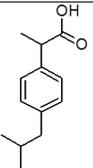
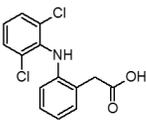
Los pocos estudios internacionales disponibles indican que el ibuprofeno y el diclofenac se han encontrado en suelos [19], donde pueden permanecer adsorbidos [20] o ser tan móviles que alcancen las aguas subterráneas [21]. Tales estudios no se han realizado en Venezuela, por lo que el objetivo de esta investigación fue determinar la capacidad de adsorción del ibuprofeno y el diclofenac en dos suelos venezolanos de uso agrícola, mediante el empleo de isothermas de adsorción.

## 2. Materiales y métodos

### 2.1. Reactivos

Se utilizaron patrones de ibuprofeno y el diclofenac sódico de alta pureza (98-99 %, Sigma-Aldrich), reactivos grados analítico (HCl y CH<sub>3</sub>COOH, Riedel de Haën) y solventes grado HPLC (metanol y acetonitrilo, Merck). Se usó agua ultra pura (>18 MΩ) obtenida a través de un sistema de purificación de agua Milli-Q (MilliporeCo). Se prepararon soluciones patrones en metanol a 2000 µg mL<sup>-1</sup> y 4000 µg mL<sup>-1</sup> para el ibuprofeno y diclofenac, respectivamente. Las soluciones de trabajo se prepararon por dilución de la solución patrón en metanol. La Tabla 1 muestra las características físico-químicas de los fármacos en estudio.

Tabla 1: Características físico-químicas de los fármacos

Características	Ibuprofeno [22]	Diclofenac [23]
Fórmula estructural		
Peso molecular (g mol <sup>-1</sup> )	206,3	296,2
Solubilidad en agua (mg L <sup>-1</sup> ), 25°C	10,0	2,4
Constante de disociación (pKa)	5,20	4,15
Constante de partición octanol/agua (log <i>K</i> <sub>OW</sub> )	3,14	4,51

## 2.2. Muestreo y caracterización de los suelos

Se seleccionaron dos suelos agrícolas pertenecientes a la cuenca del río Güey, al noreste del Lago de Valencia, estado Aragua, Venezuela. Un suelo presenta un cultivo de algodón (SA) y el otro un cultivo de cítricos (SC). El muestreo se realizó utilizando un patrón en zig-zag a una profundidad de 20 cm desde la superficie. En cada suelo se tomó una muestra compuesta, las cuales se secaron en invernadero a temperatura ambiente, se mezclaron y tamizaron a través de una malla de 2 mm. Posteriormente se realizó la caracterización físico-químicas de los suelos a través de la determinación de los siguientes parámetros: textura, pH (H<sub>2</sub>O 1:1; CaCl<sub>2</sub> 1:1), materia orgánica del suelo (MOS), hidrógeno y aluminio intercambiable y capacidad de intercambio catiónico (CIC). Todos los análisis se realizaron por triplicado, empleando metodología estándar [24].

## 2.3. Isotermas de adsorción

Se realizó mediante pruebas por carga a escala de laboratorio [25], para lo cual fue necesario primero determinar el tiempo de contacto necesario para que el sistema alcance el equilibrio, y luego la relación suelo/solución a utilizar. Todos los ensayos se realizaron por triplicado y el tratamiento estadístico de los datos se realizó con el software libre Gretl (versión 1.9.4, 2016).

### 2.3.1. Determinación del tiempo de equilibrio

Se pesaron 6 g de cada suelo en tubos centrífuga de 50 mL y se agregaron 30 mL de solución 0.01 M CaCl<sub>2</sub> / 200 mg L<sup>-1</sup> NaN<sub>3</sub>. Posteriormente se

añadió una alícuota de 100 µL de solución del fármaco para alcanzar una concentración de 5 mg L<sup>-1</sup>. El procedimiento se realiza por separado para cada fármaco. Los tubos se forraron con papel de aluminio y se agitaron en un mezclador horizontal (IKA KS 130) a 480 rpm en los tiempos de agitación establecidos (2, 4, 8, 12 y 16 h) a una temperatura ambiental de 25°C. Posteriormente se centrifugan (Thermo IEC CL30) a 6000 rpm por 10 min y los sobrenadantes se filtraron utilizando filtro de vidrio poroso [15, 16]. La concentración del fármaco se determinó por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC). Finalmente se realizó un análisis de varianza para comprobar diferencias significativas entre los distintos tiempos de agitación evaluados y la adsorción de los fármacos en el suelo.

### 2.3.2. Establecimiento de la relación suelo/solución

Se ensayaron tres relaciones suelo/solución: 1/10; 1/5 y 1/2, según otros estudios realizados [13, 15, 16]. De cada suelo se tomaron 3, 6 y 15 g y se agregaron 30 mL de solución 0.01 M CaCl<sub>2</sub>/200 mgL<sup>-1</sup> NaN<sub>3</sub>, con una dosis de 5 mg L<sup>-1</sup> del fármaco. Se repite el procedimiento anteriormente descrito, colocando las muestras en agitación en el tiempo de equilibrio seleccionado en la etapa anterior.

### 2.3.3. Elaboración de las isotermas de adsorción

De cada suelo se pesaron 15 g en tubos centrífuga de 50 mL y se agregaron 30 mL de solución 0.01 M CaCl<sub>2</sub>/200 mgL<sup>-1</sup> NaN<sub>3</sub>.

Posteriormente se añadió una alícuota de 100  $\mu\text{L}$  de soluciones de trabajo del fármaco para alcanzar concentraciones de 1, 2, 3, 4, 5 y 6  $\mu\text{g mL}^{-1}$  para el ibuprofeno y de 2, 4, 6, 8, 10 y 12  $\mu\text{g mL}^{-1}$  para el diclofenac. Se sigue el procedimiento descrito anteriormente, colocando en agitación los tubos en el tiempo de equilibrio establecido. Como controles se colocaron soluciones del fármaco sin suelo, a fin de determinar posibles pérdidas del CF por adsorción en los tubos, y muestras de suelo con la solución sin fármaco, para comprobar posibles compuestos en la matriz del suelo que pudieran interferir en el análisis.

### 3. Análisis de los fármacos

Para la determinación de la concentración del fármaco remanente en la solución acuosa ( $C_{aq}$ ), la muestra se sometió a un proceso de extracción en fase sólida (EFS), utilizando cartuchos, marca Oasis HLB de 60mg/3ml (Waters), seguido del análisis por HPLC con detector UV (Hewlett Packard, modelo 1050). Para ello, el filtrado se llevó a un volumen de 100 mL con agua desionizada (0,1 % HCl 1M) y se realizó la EFS en cinco etapas: acondicionamiento (3 mL acetonitrilo, y 3 mL H<sub>2</sub>O al 0,1 % HCl); carga de la muestra a 5 mL/min; lavado con 3 mL de agua desionizada; secado por 15 min con vacío; elución con 3 mL de fase elución (80 % Acetonitrilo/20 % agua al 0,2 % CH<sub>3</sub>COOH).

El extracto de la elución se almacena congelado ( $-5^{\circ}\text{C}$ ) hasta su análisis cromatográfico, el cual se llevó a cabo utilizando una columna C<sub>18</sub> (Odshypersil, 125 mm  $\times$  4 mm; 5  $\mu\text{m}$ ), con un volumen de inyección de 20  $\mu\text{L}$ , flujo de 1 mL  $\text{min}^{-1}$ , fase móvil (60 % Acetonitrilo/40 % agua desionizada al 0,1 % CH<sub>3</sub>COOH) en gradiente isocrático y longitud de onda de 225 nm (ibuprofeno) y 280 nm (diclofenac). Las curvas de calibración se realizaron por adición del patrón a la matriz del suelo antes del proceso de EFS, y se construyeron en el rango de 0,5 a 5  $\mu\text{g mL}^{-1}$ . Los coeficientes de correlación obtenidos fueron  $> 0,990$  para los dos fármacos en ambos suelos. Los límites de detección del método fueron de 0,03  $\mu\text{g mL}^{-1}$  y 0,05  $\mu\text{g mL}^{-1}$ , para el diclofenac y el ibuprofeno,

respectivamente.

#### 3.1. Determinación de los coeficientes de adsorción

El balance de masa garantizó una adsorción despreciable de los analitos en los tubos o pérdida debida a la volatilización, por lo que la adsorción en el suelo se calculó por diferencias de masa. Por ello, la concentración del fármaco adsorbida en el suelo ( $C_s$ ,  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) se estimó como la diferencia entre su concentración inicial ( $C_i$ ,  $\mu\text{g mL}^{-1}$ ) y la concentración remanente en la solución acuosa ( $C_{aq}$ ,  $\mu\text{g mL}^{-1}$ ); y el porcentaje de la adsorción ( $A$ , %) como la relación entre la masa adsorbida ( $m_{ads}$ ,  $\mu\text{g}$ ) después del respectivo tiempo de contacto y la masa inicial del fármaco ( $m_i$ ,  $\mu\text{g}$ ), empleando las Ecuaciones (1) y (2), respectivamente [25]

$$C_s = \frac{V_0}{m_s} (C_i - C_{aq}) \quad (1)$$

$$A = \frac{m_{ads}}{m_i} 100, \quad (2)$$

donde,  $V_0$  (mL) es el volumen inicial de la solución,  $m_s$  (g) es la masa del suelo seco.

Los resultados de la adsorción de los fármacos en cada suelo se analizaron empleando la isoterma de Freundlich, la cual relaciona la cantidad del compuesto adsorbido y la concentración del mismo en solución bajo condiciones de equilibrio, según la Ecuación (3) [15, 25].

$$C_s = K_F (C_{aq})^{1/n} \quad (3)$$

donde  $K_F$  ( $\mu\text{g}^{1-1/n} \text{ mL}^{1/n} \text{ g}^{-1}$ ) es el coeficiente de adsorción de Freundlich y  $n$  (adimensional) y describe la curvatura de la isoterma ( $1/n = 1$ , representa una isoterma lineal). Con los datos experimentales, la transformación lineal de la Ecuación (3) y el método de los mínimos cuadrados se calcularon los valores de  $K_F$  y  $n$ .

Igualmente se determinó el coeficiente de distribución  $K_d$  ( $\text{mL g}^{-1}$ ), como la relación entre el contenido del compuesto en el suelo y la concentración del mismo en la solución acuosa, cuando se alcanza el equilibrio de adsorción, según la Ecuación (4); y el coeficiente de adsorción  $K_{OC}$  ( $\text{mL g}^{-1}$ ) normalizado al contenido de carbono

orgánico (CO, %), a través de la Ecuación (4) [25].

$$K_d = \frac{C_s}{C_{aq}} \quad (4)$$

$$K_{OC} = \frac{K_d}{c_o} 100 \quad (5)$$

## 4. Resultados y discusión

### 4.1. Caracterización del suelo

Los dos suelos presentan la misma textura (franco), con igual contenido de arcilla (Tabla 2). El SC se caracteriza por un alto contenido de materia orgánica y pH neutro, mientras que el SA presenta un nivel medio de materia orgánica y pH moderadamente ácido con protones intercambiable. Por otra parte, el SA presenta una menor CIC, posiblemente debido al menor contenido de MOS o a las pérdidas potenciales de cationes por lavado. No se detectaron ibuprofeno y diclofenac en los suelos estudiados.

Tabla 2: Análisis físicos y químicos de los suelos

Análisis	Suelos	
	SA	SC
Arcilla (%)	13	13
Limo (%)	40	48
Arena (%)	47	39
Textura	Franco	Franco
pH (suelo-agua, 1:1)	5,11	6,83
pH (suelo-CaCl <sub>2</sub> 0.01M, 1:1)	4,91	6,21
Al intercambiable (cmol kg <sup>-1</sup> )	0	ND
H intercambiable (cmol kg <sup>-1</sup> )	1	ND
CIC, cmol kg <sup>-1</sup>	7,0	11,6
Materia orgánica (%)	2,30	4,38

ND: no determinado (pH del suelo > 5.5).

### 4.2. Determinación del tiempo de equilibrio

En la Figura 1 se presenta el porcentaje de adsorción en ambos suelos del ibuprofeno y diclofenac en función del tiempo de contacto con la solución acuosa de los fármacos. La adsorción de los CF en los suelos aumenta con el tiempo, observándose diferencias significativas ( $P < 0.05$ ) entre los tiempos de agitación y su efecto en la

adsorción de cada fármacos en los dos suelos. No obstante, a partir de las 8 h el porcentaje de adsorción de los fármacos se mantienen constante en ambos suelos, por lo que se seleccionó dicho tiempo para la construcción de las isothermas de adsorción. Es importante destacar, que el tiempo de equilibrio alcanzado fue menor a los reportados en otros trabajos donde se obtuvieron valores de 24 h [13, 17]. Las diferencias observadas se deben al uso de diferentes tipos de suelos y distintas condiciones, tales como concentración inicial, relación suelo/solución, pH, entre otros.

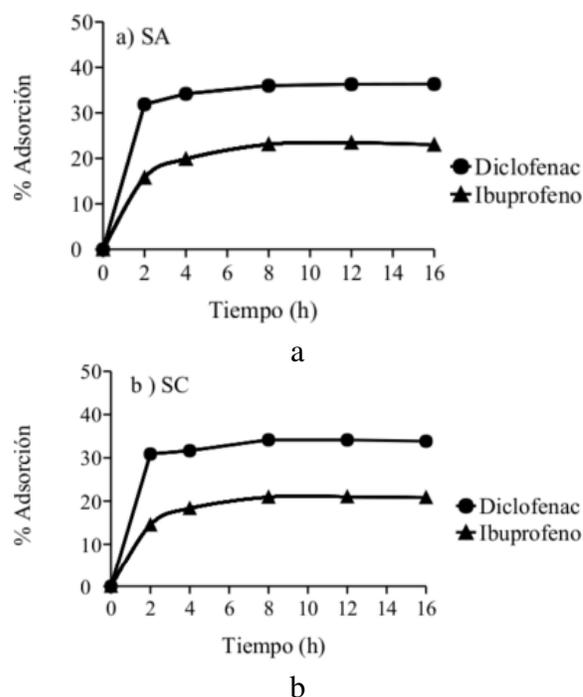


Figura 1: Capacidad de adsorción en los suelos del ibuprofeno y diclofenac a través del tiempo de contacto con la solución. a) SA (Suelo algodón); b) SC (Suelo cítrico).

### 4.3. Establecimiento de la relación suelo/solución

La capacidad de adsorción en los suelos del ibuprofeno y diclofenac aumentó al incrementar la relación suelo/solución, siendo más pronunciada esta tendencia en el caso del diclofenac (Figura 2). Para el ibuprofeno no se aprecia esta dependencia tan marcada, posiblemente debido a que los suelos estudiados presentaron una menor capacidad de adsorber este fármaco. La selección de las proporciones adecuadas entre el suelo y la solución

depende del coeficiente de distribución ( $K_d$ ) de cada fármaco y del grado de adsorción deseado. En este sentido, la US EPA [25], recomienda porcentajes de adsorción superiores al 20 %, y preferiblemente  $> 50 \%$ , teniendo cuidado de mantener la concentración del compuesto en la fase acuosa lo suficientemente alta que permita su medición con precisión, sobretodo en el caso de altos porcentajes de adsorción. En función a ello, se seleccionó la relación 1/2 y un rango de concentraciones en solución acuosa para la elaboración de las isotermas de adsorción de  $1-6 \mu\text{g mL}^{-1}$  y  $2-12 \mu\text{g mL}^{-1}$ , para el ibuprofeno y diclofenac, respectivamente.

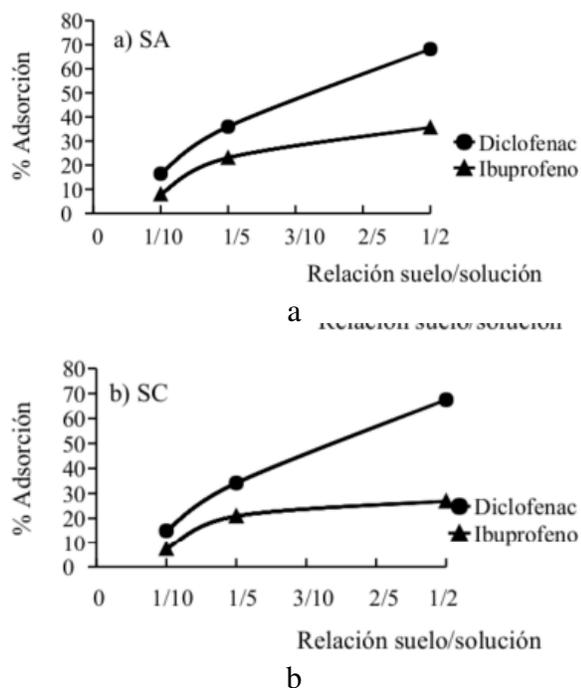


Figura 2: Capacidad de adsorción en los suelos del ibuprofeno y diclofenac respecto a la relación suelo/solución. a) SA (Suelo algodón); b) SC (Suelo cítrico).

#### 4.4. Isotermas de adsorción

Las Figuras 3 y 4 muestran las isotermas de adsorción del ibuprofeno y diclofenac en los dos suelos evaluados. Para ambos fármacos, la adsorción se ajustó al modelo de Freundlich con coeficientes de correlación mayores a 0,98 (Tabla 3). Por otra parte, se obtuvieron valores de  $1/n$  cercanos a 1, lo que sugiere una afinidad de

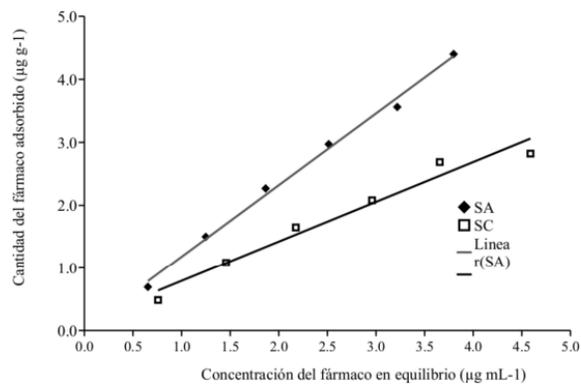


Figura 3: Isotermas de adsorción del ibuprofeno en los suelos.

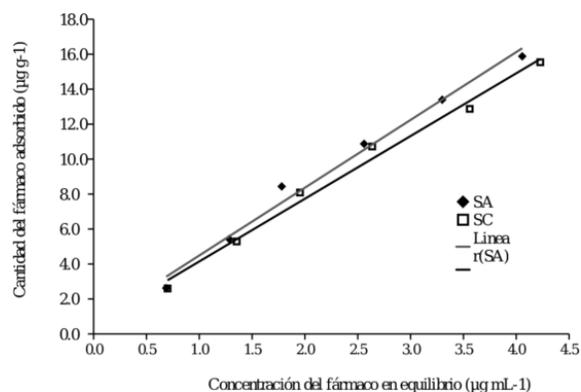


Figura 4: Isotermas de adsorción del diclofenac en los suelos.

adsorción lineal con el incremento de la concentración del compuesto en la fase acuosa; razón por lo cual se obtuvieron valores similares de  $K_F$  y  $K_d$ . El comportamiento lineal se presenta cuando la concentración de adsorbato es baja con respecto a la capacidad de adsorción del sólido, es decir, bajo condiciones de adsorción muy por debajo de la saturación [26, 27], lo cual puede explicarse en función a las bajas concentraciones estudiadas. Los estudios consultados describen el fenómeno de adsorción en el suelo del ibuprofeno y el diclofenac empleando el modelo de Freundlich, con valores de  $1/n$  muy variables. Xu *et al.* [17] reportaron valores de  $1/n$  entre 1,51–1,03 para el ibuprofeno, y entre 0,74–1,10 para el diclofenac. Por su parte, Chefetz *et al.* [20] trabajaron el proceso de adsorción del diclofenac alcanzando valores de  $1/n$  entre 0,89–0,92. A pesar de que ambas investigaciones trabajaron en el mismo

Tabla 3: Adsorción del diclofenac e ibuprofeno en los suelos y coeficientes derivados de la isoterma de Freundlich

Compuesto Suelo	Isoterma de Freundlich			$K_d$ ( $mLg^{-1}$ )	$K_{OC}$ ( $mLg^{-1}$ )	A (%)
	$K_F$ ( $\mu g^{1-1/n} mL^{1/n} g^{-1}$ )	$1/n$	$R^2$			
Diclofenac						
SA	4,14 ± 0,07	1,01 ± 0,02	0,988	4,17 ± 0,32 (3,76 - 4,83)	313 ± 24 (282 - 362)	68 ± 2 (65 - 71)
SC	3,88 ± 0,03	0,99 ± 0,02	0,992	3,85 ± 0,22 (3,55 - 4,15)	152 ± 9 (140 - 163)	66 ± 2 (64 - 67)
Ibuprofeno						
SA	1,14 ± 0,14	1,03 ± 0,13	0,980	1,16 ± 0,10 (0,90 - 1,26)	87 ± 7 (68 - 95)	37 ± 2 (31 - 39)
SC	0,70 ± 0,10	1,01 ± 0,14	0,983	0,70 ± 0,08 (0,54 - 0,81)	28 ± 2 (21 - 32)	26 ± 2 (21 - 29)

Nota: Los valores de  $K_d$ ,  $K_{OC}$  y  $A$  corresponden al promedio de las concentraciones evaluadas con su desviación estándar. Los datos entre paréntesis representan el rango obtenido.

rango de concentraciones que el presente estudio, existen diferencias importantes en el tipo de suelo estudiado.

La diferencia entre el porcentaje de adsorción del ibuprofeno y el tipo de suelo fue significativa ( $P < 0,05$ ), mientras que el diclofenac presentó valores de adsorción similares en ambos suelos (Tabla 3). El diclofenac presentó mayores porcentajes de adsorción y coeficientes de adsorción ( $K_F$ ,  $K_d$  y  $K_{OC}$ ) con respecto al ibuprofeno, lo cual puede explicarse en función a su lipoficidad (mayor valor de  $\log K_{OW}$ ), debido a que su estructura presenta dos anillos aromáticos que pudieran permitir un mayor número de interacciones  $\pi - \pi$  con las fracciones aromáticas de la MOS, tal como se ha reportado con otros CF [20]. En el caso del ibuprofeno, la presencia de cadena carbonadas favorecen las interacciones tipo Van der Waals con las fracciones alquílicas de la MOS, las cuales se caracterizan por ser de menor intensidad

Xu et al. [17] obtuvieron valores de  $K_d$  en el rango de 1,21-17,72  $ml\ g^{-1}$  para el diclofenac y de 0,56-3,71  $mL\ g^{-1}$  para el ibuprofeno, concluyendo que la adsorción de estos compuestos está principalmente gobernada por el contenido de MOS; sin embargo, en la presente trabajo no se encontró esta tendencia. Esto puede explicarse por el hecho de que estos investigadores trabajaron en suelos con diferente contenido de materia

orgánica, manteniendo constante el pH del suelo (pH neutro). La adsorción de ácidos orgánicos no puede ser sólo descrita por su partición en la fracción hidrofóbica de la MOS, ya que también pueden presentarse interacciones polares, las cuales son dependientes del pH del suelo.

Según los valores de  $pka$  y  $pH$  de los suelos estudiados, el diclofenac y el ibuprofeno existen parcialmente en forma aniónica, cuya proporción se incrementa cuando aumenta el  $pH$  del suelo, según lo establecido por la ecuación de Henderson-Hasselbach. Los aniones se adsorben menos fuertemente en suelos que sus respectivas formas neutras, debido principalmente a repulsiones electrónicas entre los compuestos cargados negativamente y las superficies de las partículas del suelo también cargadas negativamente; por ello, se obtuvieron coeficientes de adsorción ( $K_F$ ,  $K_d$  y  $K_{OC}$ ) menores en el suelo C con respecto al suelo A. A  $pH\ 5$  (SA), se promueve la protonación de los grupos carboxilatos (tanto de los fármacos como de los ácidos húmicos), lo que facilita las interacciones intra e intermoleculares, formando una estructura más condensada que puede proporcionar mejores sitios de adsorción para compuestos hidrófobos [28]. A  $pH\ 7$  (SC), la fracción ionizada de los fármacos aumenta, sin embargo en el diclofenac pueden presentarse interacciones polares tipo puente de hidrógeno

entre los grupos fenólicos y carboxilatos de las sustancias húmicas y el hidrógeno del grupo amino. Tales interacciones no están presentes a pH ácido, debido a la protonación del grupo amino, sin embargo, se favorecen las atracciones electrostáticas con las sustancias orgánicas ionizadas del suelo. La posibilidad de formación de interacciones tanto a pH ácido como neutro, puede ser la razón por la cual, no se apreciaron diferencias significativas en la adsorción de diclofenac en los suelos estudiados, a pesar de presentar distinto contenido de materia orgánica.

La absorción de compuestos orgánicos ionizables alcanza un máximo a un valor de pH del suelo cercano al pKa del compuesto [29]. Esta condición se cumple con el ibuprofeno en el suelo A, pudiendo ser ésta la razón por la que se encontraron diferencias significativas en la adsorción entre los dos suelos. Es importante señalar que el ibuprofeno, no contienen otros grupos polares en su estructura que pudieran promover interacciones con las fracciones polares de las sustancias orgánicas del suelo. Estudios realizados por otros autores encontraron que los CF que se comportan como ácidos débiles, presentaron valores de Kd más bajos que otros compuestos con características neutras o básicas, obteniéndose una correlación negativa entre los valores de KF de compuesto ácidos y el pH suelo (R2: 0,831), lo cual fue atribuido a cambios en la relación entre las formas iónica y molecular y a la modificación de los sitios superficiales activos disponibles para llevar a cabo la adsorción [15]. Por otra parte, Lin & Gan [13] reportaron muy baja adsorción del ibuprofeno y diclofenac debido al poco contenido de materia orgánica (0.5 %) y al pH básico de los suelos estudiados, donde predominan la forma ionizada de ambos fármacos, concluyendo que la matriz inorgánica del suelo no desempeñó un papel importante en la adsorción de estos compuestos.

## 5. Conclusiones

Para los dos compuestos, la adsorción se ajustó al modelo de Freundlich con un factor de linealidad cercano a 1, lo cual implica la no saturación de los sitios de adsorción. El pH del suelo es la

variable que posiblemente ejerce un mayor efecto sobre la adsorción en el suelo de los fármacos estudiados.

Los suelos evaluados presentaron una mayor capacidad de adsorción del diclofenac, por el tipo de interacciones formadas. La baja adsorción del ibuprofeno sugiere una mayor movilidad de este compuesto en el suelo, y por tanto un mayor riesgo de contaminación de las aguas subterráneas.

Es importante destacar que la movilidad de un compuesto en suelo es también controlado por otros procesos, tales como la degradación biológica y química del mismo. No se dispone de información sobre el tiempo de vida de estos fármacos en suelos venezolanos, por lo que se ameritan de estudios al respecto, así como ensayos de transporte del ibuprofeno y el diclofenac en muestras de suelo no disturbadas, para una valoración global de la afectación potencial de las aguas subterráneas.

## Agradecimientos

A la Dirección General de Asuntos Profesorales de la Universidad de Carabobo, por la subvención otorgada y al Instituto de Edafología de la Universidad Central de Venezuela (UCV) por el apoyo proporcionado en el muestreo y caracterización de los suelos. De igual forma, los autores desean expresar su agradecimiento a los laboratorios de HPLC (CIQ) y al LITSA, por facilitar sus instalaciones y el uso de los equipos.

## Referencias

- [1] Marcus Stumpf, Thomas A Ternes, Rolf-Dieter Wilken, Silvana Vianna Rodrigues, and Wolfram Baumann. Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of rio de janeiro, brazil. *Science of the Total Environment*, 225(1):135–141, 1999.
- [2] Paul H Roberts and Kevin V Thomas. The occurrence of selected pharmaceuticals in wastewater effluent and surface waters of the lower tyne catchment. *Science of the Total Environment*, 356(1):143–153, 2006.
- [3] Alison L Spongberg and Jason D Witter. Pharmaceutical compounds in the wastewater process stream in northwest ohio. *Science of the total environment*, 397(1):148–157, 2008.
- [4] Sonia Suárez, Marta Carballa, Francisco Omil, and Juan M Lema. How are pharmaceutical and

- personal care products (ppcps) removed from urban wastewaters? *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 7(2):125–138, 2008.
- [5] Qian Sui, Jun Huang, Shubo Deng, Gang Yu, and Qing Fan. Occurrence and removal of pharmaceuticals, caffeine and deet in wastewater treatment plants of beijing, china. *Water research*, 44(2):417–426, 2010.
- [6] Stephen R Hughes, Paul Kay, and Lee E Brown. Global synthesis and critical evaluation of pharmaceutical data sets collected from river systems. *Environmental science & technology*, 47(2):661–677, 2012.
- [7] Stefan Weigel. *Occurrence, distribution and fate of pharmaceuticals and further polar contaminants in the marine environment*. PhD thesis, Institute of Organic Chemistry, Universität Hamburg, Germany, 2003.
- [8] Mark J Benotti, Rebecca A Trenholm, Brett J Vanderford, Janie C Holady, Benjamin D Stanford, and Shane A Snyder. Pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds in us drinking water. *Environmental science & technology*, 43(3):597–603, 2008.
- [9] Chad A Kinney, Edward T Furlong, Steven D Zaugg, Mark R Burkhardt, Stephen L Werner, Jeffery D Cahill, and Gretchen R Jorgensen. Survey of organic wastewater contaminants in biosolids destined for land application. *Environmental science & technology*, 40(23):7207–7215, 2006.
- [10] Elena Martínez-Carballo, Carmen González-Barreiro, Sigrid Scharf, and Oliver Gans. Environmental monitoring study of selected veterinary antibiotics in animal manure and soils in austria. *Environmental Pollution*, 148(2):570–579, 2007.
- [11] Edward Topp, Sara C Monteiro, Andrew Beck, Bonnie Ball Coelho, Alistair BA Boxall, Peter W Duenk, Sonya Kleywegt, David R Lapen, Michael Payne, Lyne Sabourin, et al. Runoff of pharmaceuticals and personal care products following application of biosolids to an agricultural field. *Science of the Total Environment*, 396(1):52–59, 2008.
- [12] Adcharee Karnjanapiboonwong, Jamie G Suski, Ankit A Shah, Qingsong Cai, Audra N Morse, and Todd A Anderson. Occurrence of ppcps at a wastewater treatment plant and in soil and groundwater at a land application site. *Water, Air, & Soil Pollution*, 216(1-4):257–273, 2011.
- [13] Kunde Lin and Jay Gan. Sorption and degradation of wastewater-associated non-steroidal anti-inflammatory drugs and antibiotics in soils. *Chemosphere*, 83(3):240–246, 2011.
- [14] Rumi Tanoue, Yuri Sato, Miki Motoyama, Shuhei Nakagawa, Ryota Shinohara, and Kei Nomiya. Plant uptake of pharmaceutical chemicals detected in recycled organic manure and reclaimed wastewater. *Journal of agricultural and food chemistry*, 60(41):10203–10211, 2012.
- [15] Radka Kodešová, Roman Grabic, Martin Kočárek, Aleš Klement, Oksana Golovko, Miroslav Fér, Antonín Nikodem, and Ondřej Jakšík. Pharmaceuticals' sorptions relative to properties of thirteen different soils. *Science of the total environment*, 511:435–443, 2015.
- [16] Yong Yu, Yin Liu, and Laosheng Wu. Sorption and degradation of pharmaceuticals and personal care products (ppcps) in soils. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(6):4261–4267, 2013.
- [17] Jian Xu, Laosheng Wu, and Andrew C Chang. Degradation and adsorption of selected pharmaceuticals and personal care products (ppcps) in agricultural soils. *Chemosphere*, 77(10):1299–1305, 2009.
- [18] A. Correia and L. Marcano. Presencia y remoción de analgésicos antiinflamatorios no esteroideos en una planta de tratamiento de aguas residuales en venezuela. *Ingeniería y Sociedad UC*, 11(1):8–21, 2016.
- [19] Feng Chen, Guang-Guo Ying, Ling-Xiao Kong, Li Wang, Jian-Liang Zhao, Li-Jun Zhou, and Li-Juan Zhang. Distribution and accumulation of endocrine-disrupting chemicals and pharmaceuticals in wastewater irrigated soils in hebei, china. *Environmental Pollution*, 159(6):1490–1498, 2011.
- [20] Benny Chefetz, Tamar Mualem, and Julius Ben-Ari. Sorption and mobility of pharmaceutical compounds in soil irrigated with reclaimed wastewater. *Chemosphere*, 73(8):1335–1343, 2008.
- [21] J Oppel, G Broll, D Löffler, M Meller, J Römbke, and Th Ternes. Leaching behaviour of pharmaceuticals in soil-testing-systems: a part of an environmental risk assessment for groundwater protection. *Science of the total environment*, 328(1):265–273, 2004.
- [22] Nehal A Kasim, Marc Whitehouse, Chandrasekharan Ramachandran, Marival Bermejo, Hans Lennernäs, Ajaz S Hussain, Hans E Junginger, Salomon A Stavchansky, Kamal K Midha, Vinod P Shah, et al. Molecular properties of who essential drugs and provisional biopharmaceutical classification. *Molecular pharmaceuticals*, 1(1):85–96, 2004.
- [23] David S Wishart, Craig Knox, An Chi Guo, Savita Shrivastava, Murtaza Hassanali, Paul Stothard, Zhan Chang, and Jennifer Woolsey. Drugbank: a comprehensive resource for in silico drug discovery and exploration. *Nucleic acids research*, 34(suppl 1):D668–D672, 2006.
- [24] Martin R Carter. *Soil sampling and methods of analysis*. CRC Press, Boca Raton, second edition, 2007.
- [25] author. *Fate, transport and transformation test guidelines (OPPTS 835.1230). Adsorption/desorption (Batch equilibrium)*. EPA 712-C-08-009. U.S. EPA, United States Environmental Protection Agency, October, 2008.
- [26] Keity Margareth Doretto, Livia Maniero Peruchi, and Susanne Rath. Sorption and desorption of sulfadimethoxine, sulfaquinoxaline and sulfamethazine antimicrobials in brazilian soils. *Science of the Total*

*Environment*, 476:406–414, 2014.

- [27] Meththika Vithanage, Anushka Upamali Rajapaksha, Xiangyu Tang, Sören Thiele-Bruhn, Kye Hoon Kim, Sung-Eun Lee, and Yong Sik Ok. Sorption and transport of sulfamethazine in agricultural soils amended with invasive-plant-derived biochar. *Journal of environmental management*, 141:95–103, 2014.
- [28] Adi Maoz and Benny Chefetz. Sorption of the pharmaceuticals carbamazepine and naproxen to dissolved organic matter: role of structural fractions. *Water research*, 44(3):981–989, 2010.
- [29] K Müller, GN Magesan, and NS Bolan. A critical review of the influence of effluent irrigation on the fate of pesticides in soil. *Agriculture, ecosystems & environment*, 120(2):93–116, 2007.