

Efecto de parámetros fisicoquímicos en el mecanismo de adsorción de pesticidas organoclorados sobre material particulado en agua de mar

J. Pérez-Peña, J. M. Santana-Casiano y M. González-Dávila

Departamento de Química. Facultad de Ciencias del Mar. Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. 35017 Las Palmas, España.

RESUMEN

Se han estudiado los procesos de adsorción y de desorción de los pesticidas lindano, dieldrín, endrín y heptaclor epóxido sobre la quitina procedente del caparazón de cangrejos, como una función de la concentración de partículas (0.5 g l^{-1} - 12.5 g l^{-1}), la temperatura ($5 - 45^\circ \text{C}$), el pH ($1.5 - 8.2$) y la salinidad ($5 - 36\text{‰}$). La velocidad de desarrollo de estos procesos es rápida alcanzándose las concentraciones de equilibrio entre las tres y las cinco horas. Para el endrín, las concentraciones de equilibrio se alcanzan transcurridas veinte horas en un proceso descrito como una cinética en dos etapas. Los cuatro pesticidas muestran isotermas de adsorción y de desorción lineales, correlacionándose los coeficientes de partición obtenidos, normalizados al contenido en carbono orgánico, con el coeficiente de partición octanol-agua (K_{ow}) y con la solubilidad acuosa (S_w). La reacción de adsorción-desorción se ve afectada por la cantidad de partículas, la temperatura, el pH y la salinidad, indicando la existencia de más de un mecanismo simple de partición. Un aumento tanto en la concentración de quitina como en la temperatura y una disminución tanto en el pH como en la salinidad dan lugar a una menor adsorción y a que el proceso sea totalmente reversible.

Palabras clave: Adsorción, desorción, pesticidas, agua de mar, quitina.

ABSTRACT

Effect of physicochemical parameters on the adsorption-desorption mechanism of organochlorine pesticides on particulate matter in seawater.

The adsorption and desorption process of the pesticides lindane, dieldrin, endrin and heptachlor epoxide on chitin derived from crab shells has been studied as a function of chitin concentration (0.5 g l^{-1} to 12.5 g l^{-1}), temperature (5 to 45°C), pH (1.5 to 8.2) and salinity (5 to 36‰). The kinetic of these processes is rapid, and equilibrium concentrations are achieved in just 3 to 5 hours. Endrin achieves equilibrium concentrations after 20 h in a process described by a kinetic model that distinguishes two components. The four pesticides show linear adsorption and desorption isotherms, enabling us to correlate the normalized partition coefficients to the organic carbon content, with the respective octanol-water partition coefficients (K_{ow}) and water solubility (S_w). The adsorption-desorption reaction is affected by particle concentration, temperature, pH and salinity, showing the existence of more than one simple mechanism. An increase in chitin concentration and in temperature, and a decrease in pH and in salinity resulted in both lower pesticide adsorption and in a more reversible process.

Key words: Adsorption, desorption, pesticides, chitin, seawater.

INTRODUCCIÓN

La distribución de contaminantes en el medio oceánico está determinada, entre otros factores, por procesos de transferencia físicos, químicos y biológicos. Estos procesos son, en la mayoría de los casos, interaccionantes y, para profundizar en los problemas de la contaminación y sus implicaciones en el medio ambiente marino, será preciso abordar el conocimiento, de la forma más extensa posible, de los diferentes mecanismos de transferencia, no sólo entre los compartimentos ambientales macroscópicos sino también de los que se producen a pequeña escala y que, en la mayoría de los casos, son los que determinan el proceso de transporte de una especie determinada en el medio acuático.

De los mecanismos de interacción que presentan mayor interés en el ámbito de la química oceanográfica pueden citarse los que se presentan entre material particulado, sedimentos, organismos marinos, etc., y especies contaminantes como compuestos de naturaleza orgánica o metales pesados, que dan lugar al desarrollo de procesos de adsorción y de desorción en función de las propiedades y características del adsorbato, del adsorbente y de los parámetros físico-químicos que definen el medio en el que se produce la interacción (Karickhoff *et al.*, 1979; Vocie y Weber, 1983; Weber *et al.*, 1991).

En el presente trabajo se ha evaluado el efecto que ejercen la temperatura, la salinidad y el pH de la disolución de agua de mar en el proceso de adsorción-desorción de pesticidas sobre un polímero orgánico como la quitina así como la relación de dicho proceso con la concentración de quitina en el medio.

La elección de los pesticidas como contaminantes objeto de estudio se ha realizado en base a que se trata de unos hidrocarburos halogenados que han tenido gran aplicabilidad en diversos campos y cuyo especial comportamiento los significa como especies de alto índice de riesgo para la salud pública (Chau y Afghan, 1982). Sus tiempos de vida media relativamente altos, su capacidad de transferirse a través de las distintas interfases y la tendencia a acumu-

larse en la cadena trófica alimentaria hacen que sus efectos perduren durante mucho tiempo después de su aplicación y se manifiesten en zonas y ámbitos alejados de su incidencia original.

Estos pesticidas organoclorados poseen un amplio rango de solubilidad en agua y unos coeficientes de partición octanol-agua que se corresponden con las propiedades de muchos compuestos orgánicos antropogénicos y biogénicos de interés medioambiental y biogeoquímico. Por otro lado, los bajos límites de detección y la alta resolución analítica que ofrece la cromatografía de gases en columna capilar con detector de captura de electrones, hace de dicha técnica un medio completamente eficaz para la determinación de concentraciones muy bajas de estos compuestos en las muestras medioambientales.

El estudio de los procesos de adsorción en estos tipos de compuestos se hace especialmente interesante debido a que la mayoría de ellos son en general hidrofóbicos por lo que tienden a adsorberse en materiales sólidos de naturaleza orgánica suspendidos o depositados, estableciéndose una condición de equilibrio dinámico entre los estados disueltos y los asociados a los sólidos (Voice *et al.*, 1983; Chiou *et al.*, 1983; Chiou, 1989).

El proceso de adsorción lleva implícito un elevada variedad de fenómenos que pueden alterar la distribución del contaminante entre y dentro de las fases constituyentes e interfases de los sistemas subsuperficiales (Weber *et al.*, 1991). En este trabajo se pretende profundizar en los esquemas complejos de los mecanismos de adsorción, aunque será difícil valorar con exactitud la importancia relativa de cada uno de los fenómenos o procesos ya que la propia naturaleza heterogénea de las partículas sólidas suspendidas y depositadas hace imposible un juicio exacto o completo sobre el tipo de interacción adsorbente-adsorbato. Probablemente, el proceso de adsorción llevará consigo diversos grados de participación de todos los tipos de interacciones, aunque una de ellas predominará.

Como trazador para seguir el proceso de adsorción y estudiar su influencia en el mecanismo de transporte de las especies con-

taminantes seleccionadas se ha elegido la quitina, ya que es la segunda especie natural más abundante en el medio marino (Muzzarelli, 1973, 1977). A pesar de su abundancia natural, se ha realizado poca investigación en la interacción de pesticidas con el polímero, destacando los trabajos de Davar y Wightman (1981), si bien estos trabajos se realizaron utilizando agua destilada y agua de ríos y lagos.

MATERIAL Y MÉTODOS

La quitina utilizada en este estudio, procedente del caparazón de cangrejos, fue suministrada por la casa comercial Sigma (Sigma Chemical Co, MO, USA) y se utilizó sin posterior tratamiento. A la quitina se le determinó, en un trabajo anterior (González-Dávila y Millero, 1990) sus propiedades ácido-base por valoración potenciométrica en disolución de NaCl 0.7 m, dando como resultado un $pK_{a1} = 4.40 (\pm 0.23)$ y un $pK_{a2} = 6.45 (\pm 0.25)$, con un $pH_{pzc} = 5.38 (\pm 0.20)$ y con una capacidad de intercambio catiónico de los grupos superficiales de $2.34 (\pm 0.3) \text{ Eq kg}^{-1}$. La superficie específica de la quitina se determinó por el método B.E.T. usando kriptón como adsorbato, encontrándose un valor medio de $0.5 (\pm 0.03) \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para la quitina usada en los experimentos.

Dada la importancia del contenido en carbono orgánico en los estudios de los procesos de adsorción-desorción, se determinó éste mediante el método Walkey-Black (Black, 1965) obteniéndose un valor del 40 %, semejante al encontrado por otros autores para otras muestras de quitina y ácidos húmicos (Muzzarelli, 1973).

Los pesticidas organoclorados seleccionados para este estudio son el lindano, el dieldrín, el endrín y el heptaclor epóxido, suministrados por la casa comercial Supelco Inc. con pureza igual o superior al 99 %. Las disoluciones concentradas en hexano (Merck, para cromatografía), previamente destilado, contenían concentraciones comprendidas entre 70 y 80 mg l^{-1} de cada uno de los pesticidas.

Todos los experimentos fueron realizados utilizando agua de mar, tomada al

norte de Gran Canaria, con una salinidad $S = 36.5\%$, que previamente había sido extraída con hexano destilado y filtrada a través de filtros de membrana de $0.45 \mu\text{m}$ para eliminar el material particulado y en disolución que pudiera interferir en los estudios de adsorción. El método de trabajo seguido para la realización de estos estudios de adsorción-desorción ha sido publicado con anterioridad (González-Dávila *et al.*, 1992; Santana-Casiano *et al.*, 1992) y podemos resumirlo de la siguiente forma: se coloca la cantidad deseada de pesticida, en el rango de concentraciones inferiores a $450 \mu\text{g l}^{-1}$ para el lindano y a $65 \mu\text{g l}^{-1}$ para los demás pesticidas, en tubos de centrífuga de vidrio con tapa esmerilada (vol. = 50 cc) evaporando el hexano con una corriente suave de nitrógeno. Se añaden 40 ml de agua de mar y se deja en preequilibración en un baño termostatizado, durante un período de 24 h, que resulta ser suficiente para la disolución de estos pesticidas en el agua de mar. A continuación se introduce la cantidad de quitina seleccionada (entre 0.5 g l^{-1} y 12.5 g l^{-1}), y tras un período de equilibración, determinado a partir de los estudios cinéticos, la muestra se centrifuga a 6 000 rpm durante 15 min, tomando 25 ml del sobrenadante, extrayendo con 10 ml de hexano y concentrando el extracto en un rotavapor a 1 ml, si fuera necesario. La determinación de los pesticidas en los extractos se realiza por CG en columna capilar (SPB-5) de 30 m de longitud utilizando un detector de captura de electrones. Las concentraciones en disolución se calculan utilizando curvas de calibrado determinadas haciendo uso de estándares sometidos al mismo tratamiento experimental. Los datos presentados en este trabajo son la media de estudios por triplicado y el error acumulado calculado es del 3-4 %. La concentración de pesticida adsorbida por gramo de quitina utilizada se determina por diferencia entre la concentración inicial añadida y la final en la disolución. En las condiciones experimentales del estudio, cualquier pérdida del pesticida por adsorción en las paredes o volatilización es compensada por la realización de la curva de calibrado.

Para los estudios de desorción el proceso realizado es similar excepto que después de la equilibración y separación de todo el sobrenadante, éste es reemplazado por 40 ml de agua de mar libre de contaminante. En aquellos casos en los que se deseaba realizar estudios de desorciones consecutivas, este ciclo se repetía n veces.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Cinética de adsorción y de desorción

El estudio de la interacción de pesticidas en agua de mar requiere la evaluación de la velocidad con la que se produce el proceso de partición. Para ello, en los experimentos destinados a la determinación de la velocidad del proceso de adsorción y posterior desorción en la quitina, el tiempo de agitación de una mezcla fija de quitina-agua de mar y una cantidad determinada de pesticida se varía dentro del rango de unos pocos minutos hasta varios días. Algunos estudios previos sugieren que el proceso de adsorción tiene lugar de forma rápida en cues-

tion de una o pocas horas (Wahid y Sethunathan, 1978; Di Toro y Horzempa, 1982). Sin embargo, la interacción de algunas moléculas orgánicas con sedimentos o material particulado en general, puede implicar un proceso en dos etapas correspondientes a una cinética de corto y otra de largo alcance consecuencia de la heterogeneidad de las partículas implicadas (Karickhoff, 1980; Witkowski *et al.*, 1988).

En la figura 1 se presenta la cinética del proceso de adsorción y el de desorción de dos de los pesticidas estudiados. El comportamiento mostrado por el heptaclor epóxido es similar al obtenido para el lindano y el dieldrín, e indica que sólo son necesarias unas pocas horas, de 3 a 5, para alcanzar el equilibrio y que tiempos superiores a estos no ejercen efectos apreciables en las cantidades adsorbidas o desorbidas. Estos procesos con cinéticas rápidas son característicos de sistemas en los que se producen interacciones físicas débiles entre la molécula del pesticida y la superficie de las partículas adsorbentes. Con objeto de asegurar las condiciones de equilibrio, se seleccionó como tiempo de trabajo 24 horas.

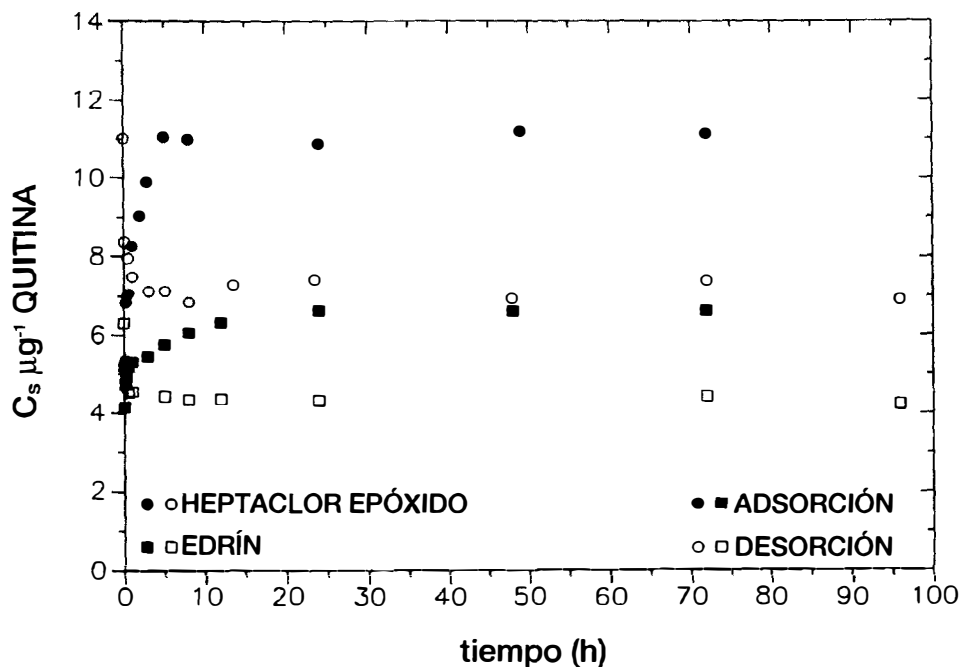


Fig. 1.—Cinéticas de adsorción y desorción de endrín ($18.75 \mu\text{g l}^{-1}$) (quitina = 6.25 g l^{-1}) y heptaclor epóxido ($35.5 \mu\text{g l}^{-1}$) (quitina = 2 g l^{-1}) en agua de mar.

En el caso del endrín (fig. 1), se puede observar dos etapas, una rápida y otra más lenta, debida a la difusión del pesticida hacia los lugares menos accesibles de las partículas de quitina, pero que converge hacia un valor prácticamente constante a tiempos superiores a 20 horas. Estos datos nos permiten interpretar los procesos cinéticos de adsorción y de desorción del endrín en la quitina de acuerdo con un modelo cinético de primer orden en dos etapas:



donde C_w es la concentración de pesticida en la disolución en cada momento ($\mu\text{g l}^{-1}$), C_{s1} y C_{s2} ($\mu\text{g g}^{-1}$) son las concentraciones de pesticida adsorbidas en los sitios 1 y 2, X_1 es la fracción de pesticida adsorbida de forma rápida sobre la quitina, K_p es el coeficiente de partición en el equilibrio (en l g^{-1}) y k_d es la constante de velocidad de primer orden para el movimiento del pesticida hacia y desde C_{s2} . Haciendo uso de los datos obtenidos y de la representación gráfica del logaritmo de la fracción de aproximación al equilibrio f , definida como:

$$f = \frac{C_w - C_w^e}{C_w^e} = f_1 \exp [-B(t - t_1)] \quad [2]$$

donde f_1 es el valor de f para $t = t_1$ y B un parámetro función de k_d , podemos determinar los valores de X_1 y de la constante de velocidad de primer orden k_d para el movimiento del pesticida, que resultan ser $X_1 = 0.457 (\pm 0.004)$ y $k_d = 0.081 (\pm 0.001) \text{ h}^{-1}$. De acuerdo con estos resultados, aproximadamente el 50% de la concentración total adsorbida (60% del endrín disuelto en el agua de mar) tiene lugar en unos pocos minutos, siendo necesarias de 15-20 horas para que se adsorba el resto. Estos valores están de acuerdo con los obtenidos por Karickhoff (1980) para la adsorción de distintos pesticidas en suelos, en los que X_1 era del orden del 50 % y la componente más lenta podía tener tiempos característicos que pueden abarcar desde varias horas a días, semanas e incluso meses. En los estu-

dios del endrín, para asegurar condiciones de equilibrio, el tiempo seleccionado fue de 30 horas.

Isotermas

La caracterización y cuantificación del proceso de adsorción y posterior desorción requiere información relativa a la distribución final del contaminante entre la fase sólida y la fase acuosa. Para los compuestos orgánicos hidrofóbicos la isoterma que mejor describe esta distribución, para el rango de concentraciones encontrado generalmente en aguas de ríos, lagos y océanos, es una isoterma lineal (Chiou *et al.*, 1983), que define al coeficiente de partición K_p como:

$$K_p = \frac{C_s}{C_w} \quad [3]$$

Tal observación sugiere que la reacción de adsorción puede describirse como la partición de un soluto entre una fase orgánica superficial (o dentro de las partículas del sólido o agregado) y la fase acuosa. Numerosos estudios han mostrado que la adsorción de estos compuestos hidrofóbicos depende del contenido orgánico de las partículas adsorbentes (Karickhoff, 1984; Miller y Weber, 1986) y de esta forma, los coeficientes de partición de las isotermas lineales resultantes aparecen generalmente normalizados en función del contenido fraccional de carbono orgánico del suelo o sedimento (f_{oc}):

$$K_{oc} = \frac{K_p}{f_{oc}} \quad [4]$$

La importancia de la hidrofobicidad del soluto en los procesos de adsorción se confirma a través de las numerosas observaciones de que los valores de K_{oc} , para una gran variedad de adsorbentes naturales, se pueden correlacionar bien con el coeficiente de partición octanol-agua de estos solutos (K_{ow}) así como con su solubilidad acuosa (Karickhoff *et al.*, 1979; Means *et al.*, 1980; Schwarzenbach y Westall, 1981;

Chiou *et al.*, 1983), obteniéndose expresiones lineales del tipo:

$$\log K_{oc} = a \log K_{ow} + b \quad [5]$$

$$\log K_{oc} = c \log S_w + d \quad [6]$$

donde a , b , c y d son constantes experimentales determinadas por el tipo de compuesto, es decir, clase de compuesto y rango de lipofilicidad y , sólo en una pequeña extensión, por el tipo de adsorbente natural utilizado.

La figura 2 muestra la isoterma de adsorción-desorción del endrín para concentraciones iniciales inferiores a $65 \mu\text{g l}^{-1}$ a dos concentraciones de quitina (1 y 4 g l^{-1}). Estas isotermas lineales en el rango de concentraciones de pesticida estudiado son representativas de las isotermas obtenidas para el lindano ($C_i < 450 \mu\text{g l}^{-1}$) y para el dieldrín, endrín y heptaclor epóxido ($C_i < 65 \mu\text{g l}^{-1}$) para concentraciones de quitina en el rango de 0.5 a 12.5 g l^{-1} . En la tabla I

se muestran los valores obtenidos para los coeficientes de partición tanto para el proceso de adsorción (K_a) como de desorción ($K_{p,d}$) determinados de acuerdo con la ecuación [3] para los cuatro pesticidas seleccionados. De los resultados obtenidos se observa que el proceso de adsorción para el dieldrín, endrín y heptaclor epóxido viene caracterizado por un único coeficiente de partición (K_a), independientemente de la concentración de quitina presente en la disolución. Sólo para el caso del lindano se observa una disminución del coeficiente de partición (K_a) al aumentar la concentración de quitina (m), debido a su menor afinidad por el adsorbato, descrita por:

$$\log K_a = -1.025 (\pm 0.013) - 0.238 (\pm 0.015) \log m \quad [7]$$

comportamiento que aparece recogido en la bibliografía por O'Connor y Connolly (1980) no sólo para compuestos orgánicos sino también para metales traza y radionúclidos.

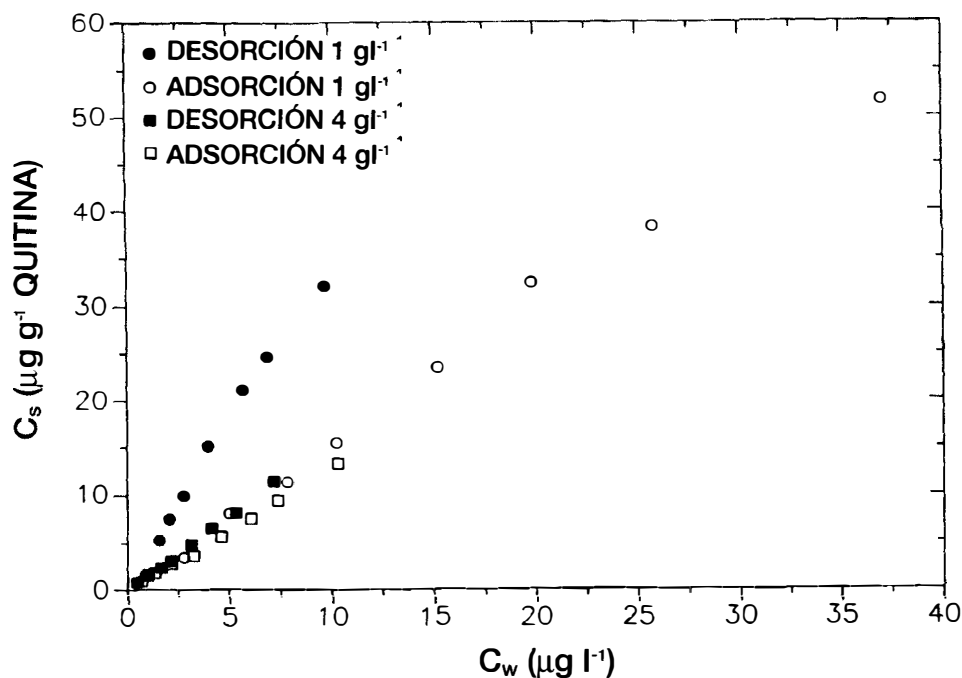


Fig. 2.—Isotermas lineales de adsorción y de desorción de endrín en $m = 1 \text{ g l}^{-1}$ y $m = 4 \text{ g l}^{-1}$ de quitina en agua de mar ($S = 36.5\%$, $T = 22^\circ\text{C}$).

Tabla I.—Coeficientes de partición K_a y $K_{p,d}$ para los pesticidas lindano, dieldrín, endrín y heptachlor epóxido adsorbidos a diferentes concentraciones de quitina en agua de mar. (Temperatura 22°C, pH 8.2, salinidad 36.5‰).

Quitina ($g l^{-1}$)	LINDANO		DIELDRÍN		ENDRÍN		HEPTACLOR EPOXIDO	
	K_a	$K_{p,d}$	K_a	$K_{p,d}$	K_a	$K_{p,d}$	K_a	$K_{p,d}$
0.5			1.58±0.07	3.55±0.17	1.39±0.06	3.20±0.24	0.82±0.03	0.89±0.02
1			1.58±0.05	2.14±0.04	1.37±0.04	1.84±0.04	0.88±0.02	0.85±0.07
2.5	0.080±0.004	0.430±0.018						
4	0.067±0.004	0.234±0.028	1.44±0.03	1.62±0.02	1.33±0.03	1.46±0.02	0.89±0.02	0.88±0.04
6.25	0.062±0.003	0.106±0.004	1.50±0.04	1.52±0.05	1.31±0.03	1.26±0.03	0.87±0.05	0.86±0.03
8			1.48±0.06	1.47±0.04	1.30±0.05	1.31±0.07	0.88±0.02	0.88±0.03
10	0.055±0.002	0.074±0.004						
12.5	0.048±0.002	0.060±0.002						

Haciendo uso de los valores de los coeficientes de partición, de la fracción de carbono orgánico ($f_{oc} = 40\%$) y de los valores de K_{ow} y S_w ($mg l^{-1}$) encontrados en la bibliografía (Dobbs *et al.*, 1989; Suntio *et al.*, 1988; Weber y Miller, 1988) se obtuvieron los valores para los coeficientes a, b, c y d de las expresiones [5] y [6] para los cuatro pesticidas. Estos valores se muestran en la tabla II junto con los valores obtenidos por otros autores para otros tipos de compuestos y adsorbentes. Se puede observar la alta correlación presentada y la similitud en los

valores de los coeficientes encontrados por nosotros con los de otros estudios, lo que permite determinar coeficientes de partición normalizados para otros compuestos adsorbidos sobre la quitina. Estas conclusiones se pueden aplicar a compuestos con estructuras y $\log K_{ow}$ similares a los estudiados en este trabajo. No obstante, debe tenerse en cuenta que para la obtención de estas ecuaciones empíricas y de los valores de K_{oc} se ha considerado que todo el carbono orgánico o materia orgánica interacciona de igual manera con el pesticida.

Tabla II.—Dependencia del coeficiente de partición normalizado con la hidrofobicidad y solubilidad para diversos contaminantes orgánicos.

Referencia	Compuestos considerados	Ec. [5]			Ec. [6]		
		a	b	r^2	c	d	r^2
Karickhoff <i>et al.</i> (1979)	8 PAHs y 2 hidrocarburos clorinados (S_w en fracción molar)	1.00	-0.21	1.00	-0.54	0.44	0.94
Means <i>et al.</i> (1980)	22 compuestos (PAHs y compuestos aromáticos sustituidos) (S_w en $\mu g ml^{-1}$)	1.00	-0.317	0.980	-0.686	4.237	0.933
Schwarzenbach y Westall (1981)	12 alquil y clorobenzenos	0.72	0.49	0.95			
Chiou <i>et al.</i> (1983)	12 hidrocarburos aromáticos (clorobenzenos y PCBs) (S_w en $mol l^{-1}$)	0.904	-0.549	0.996	-0.729	0.001	0.996
Este trabajo	4 hidrocarburos organoclorados (S_w en $mg l^{-1}$)	0.763	-0.716	0.986	-0.787	2.913	0.975

Por otra parte, cuando se observan los valores de los coeficientes de partición para el proceso de desorción, sólo en el caso del heptaclor epóxido estos coeficientes coinciden en todo el rango de concentraciones de quitina con el correspondiente coeficiente K_a . Los pesticidas lindano, dieldrín y endrín (tabla I y fig. 2) presentan coeficientes de partición ($K_{p,d}$) coincidentes con los de adsorción sólo a altas concentraciones de quitina, mientras que a concentraciones de quitina inferiores a 4 g l^{-1} para el dieldrín y el endrín, y a 10 g l^{-1} para el lindano, los valores de los coeficientes de partición ($K_{p,d}$) aumentan de forma inversa a la concentración de quitina. Este tipo de comportamiento, mostrando irreversibilidad en el proceso de adsorción y desorción y dependencia de la concentración de adsorbente, lo han explicado algunos autores tales como Gschwend y Wu (1985), Voice y Weber (1985), Chin *et al.* (1990) como consecuencia de errores experimentales en el proceso de separación de las fases, presencia de material orgánico en suspensión y macromoléculas disueltas y condiciones de equilibrio no alcanzadas. Con objeto de dilucidar si estas causas eran el origen de los valores observados realizamos estudios utilizando quitina previamente lavada con agua destilada (5 veces) y posteriormente equilibrada con agua de mar, para eliminar el material particulado en suspensión y las macromoléculas disueltas. En todos los casos se observó que la irreversibilidad a bajas concentraciones permanecía igual que utilizando quitina sin lavar. En este mismo sentido, realizamos estudios con diferentes fracciones de quitina en el rango $< 60 \mu\text{m}$ a $> 250 \mu\text{m}$ observándose un ligero incremento en la cantidad adsorbida al disminuir el tamaño de partículas pero, dado que la cantidad de quitina de fracciones inferiores a $100 - 250 \mu\text{m}$ representaban sólo el 3 - 4 % de la quitina total utilizada, este efecto no puede explicar, por sí solo, la irreversibilidad observada. Para definir claramente la extensión de la irreversibilidad en el proceso de adsorción y de desorción de estos pesticidas, realizamos ciclos de desorciones consecutivas (fig. 3) en los que se puso de manifiesto que la irreversibilidad mostrada era real y no atribuible a las causas apuntadas anteriormente, sino conse-

cuencia de interacciones de distinta naturaleza entre los pesticidas y los grupos superficiales de la quitina. Para profundizar en este comportamiento se realizaron estudios a diferentes temperaturas, valores de pH y salinidades para comprobar que las propiedades estéricas del pesticida y las características de fuerza iónica de la disolución del agua de mar eran la causa de la irreversibilidad mostrada.

Efecto de la temperatura

El rango de temperaturas seleccionado varió entre 5 y 45°C , tomando éste como límite máximo para observar mejor sus efectos. La figura 4 muestra para el lindano y el endrín adsorbidos a 6.25 g l^{-1} y 1 g l^{-1} de quitina, respectivamente, unos resultados cualitativos similares a los obtenidos para el dieldrín: el aumento de la temperatura produce una disminución en los coeficientes de partición (K_a y $K_{p,d}$) y el proceso tiende a la reversibilidad. Para el heptaclor epóxido, la variación de temperatura afecta ligeramente a los coeficientes de partición, pero mantiene el comportamiento reversible. Por similitud con la ecuación de Clausius-Clapeyron, el calor aparente para la adsorción en quitina se puede determinar a través de la pendiente de la representación del $\ln K$ frente a $1/T$ obteniéndose valores de $\Delta H = -17.05 (\pm 2.84)$, $-10.73 (\pm 1.71)$, $-3.51 (\pm 1.46)$ y $2.99 (\pm 0.94) \text{ kJ mol}^{-1}$ para el lindano, el dieldrín, el endrín y el heptaclor epóxido, respectivamente. Estos valores indican que el tipo de adsorción es física y no debida a procesos de quimiadsorción.

El que al aumentar la temperatura el proceso se convierta en reversible puede explicarse como consecuencia de un debilitamiento de las fuerzas atractivas entre el soluto y la superficie de la quitina y por una mayor dispersión de las partículas que dejarían en libertad las moléculas del pesticida que se encuentren atrapadas en los huecos de la quitina.

Efecto del pH

Los cambios de pH en la disolución de agua de mar llevan consigo cambios en las propiedades de los grupos superficiales de

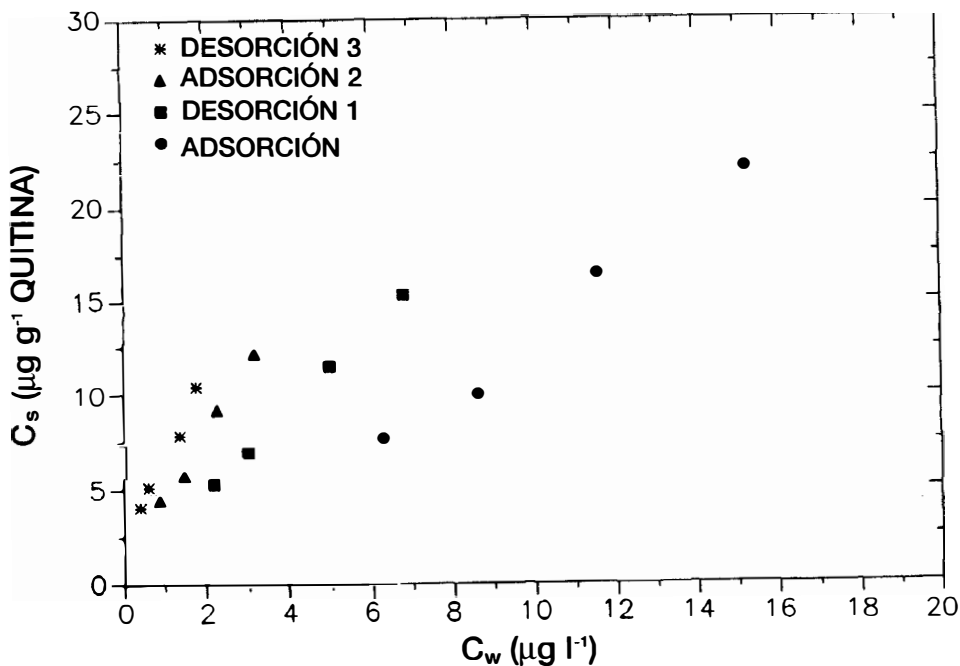


Fig. 3.—Isotermas de desorción consecutivas para dieldrín adsorbido a 1 g l^{-1} de quitina mostrando un comportamiento irreversible.

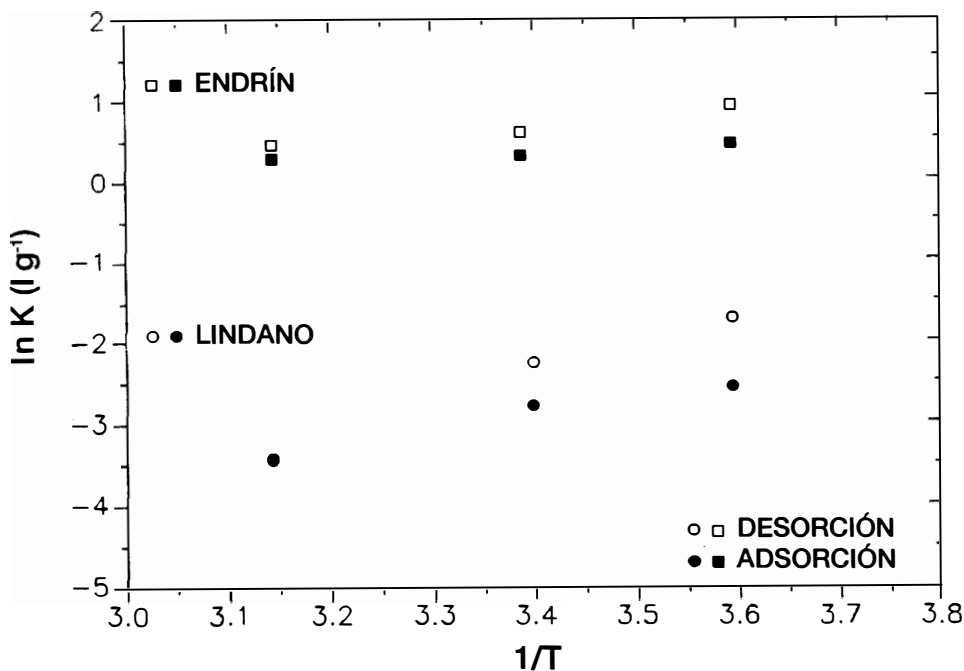


Fig. 4.—Efecto de la temperatura en los coeficientes de partición K_a y $K_{p,d}$ de lindano ($m = 6.25 \text{ g l}^{-1}$) y endrín ($m = 1 \text{ g l}^{-1}$) de acuerdo con la ecuación de Clausius-Clapeyron. Los valores de $1/T$ se dan en $10^3 \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$.

la quitina. La figura 5 muestra el efecto del pH del agua de mar en los coeficientes de partición (K_a) en el rango de 1.5 a 8.2 para los pesticidas estudiados. Para tener en cuenta los efectos que la variación del pH puede ejercer en la descomposición y en la solubilidad de los pesticidas seleccionados, se realizaron estudios en ausencia de quitina en el rango de pH estudiado, no observándose variaciones en la concentración de pesticida en disolución. En la figura 5 se observa un importante aumento en la adsorción de los pesticidas en el orden dieldrín > endrín > heptaclor epóxido, al pasar de un pH de 8.2, correspondiente al agua de mar, hasta un pH de

de K_a está relacionado con cambios en las características de carga de la superficie de la quitina, confirmando esto la existencia de interacciones de naturaleza electrostática entre los grupos funcionales de la quitina, principalmente los grupos amida, y los pesticidas estudiados. En el caso del heptaclor epóxido, el comportamiento es menos pronunciado y sólo presenta una ligera influencia sobre el proceso global observado.

Efecto de la salinidad

Para estudiar el efecto que la salinidad tiene en los procesos de adsorción y de desorción se realizaron estudios a cuatro sali-

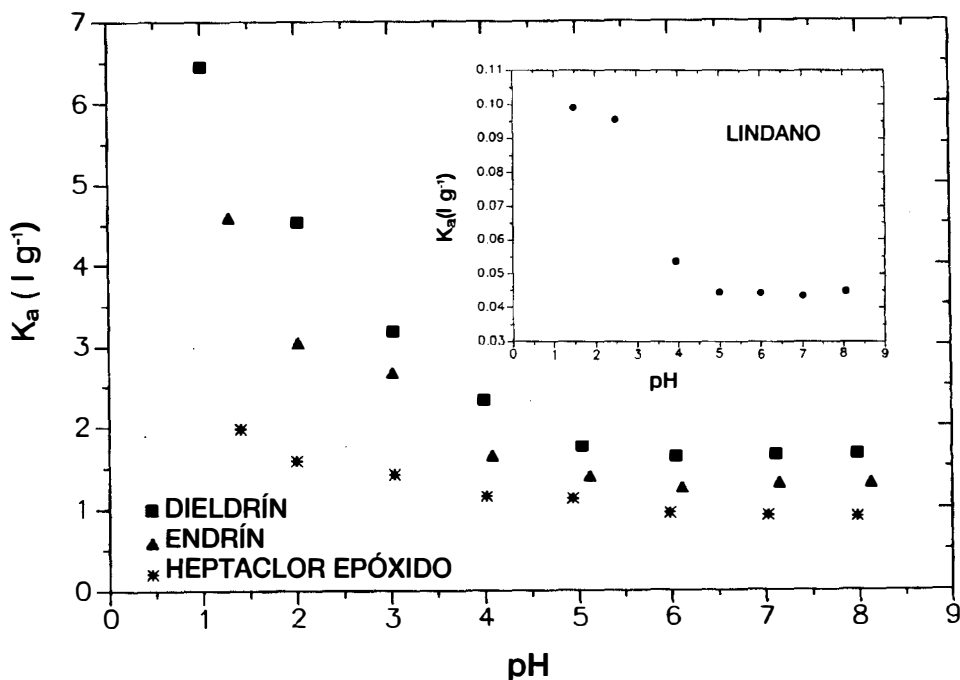


Fig. 5.—Influencia del pH en los coeficientes de partición para la adsorción de los pesticidas seleccionados en quitina en agua de mar. El pH se varía con adiciones de HCl 0.1 M y NaOH 0.1 M.

1.5. Teniendo en cuenta las propiedades ácido-base de la quitina, a valores de pH inferiores al pH_{pzc} (5.38) las partículas van a encontrarse neutralizadas o cargadas positivamente, por lo que el aumento en el valor

de K_a está relacionado con cambios en las características de carga de la superficie de la quitina, confirmando esto la existencia de interacciones de naturaleza electrostática entre los grupos funcionales de la quitina, principalmente los grupos amida, y los pesticidas estudiados. En el caso del heptaclor epóxido, el comportamiento es menos pronunciado y sólo presenta una ligera influencia sobre el proceso global observado.

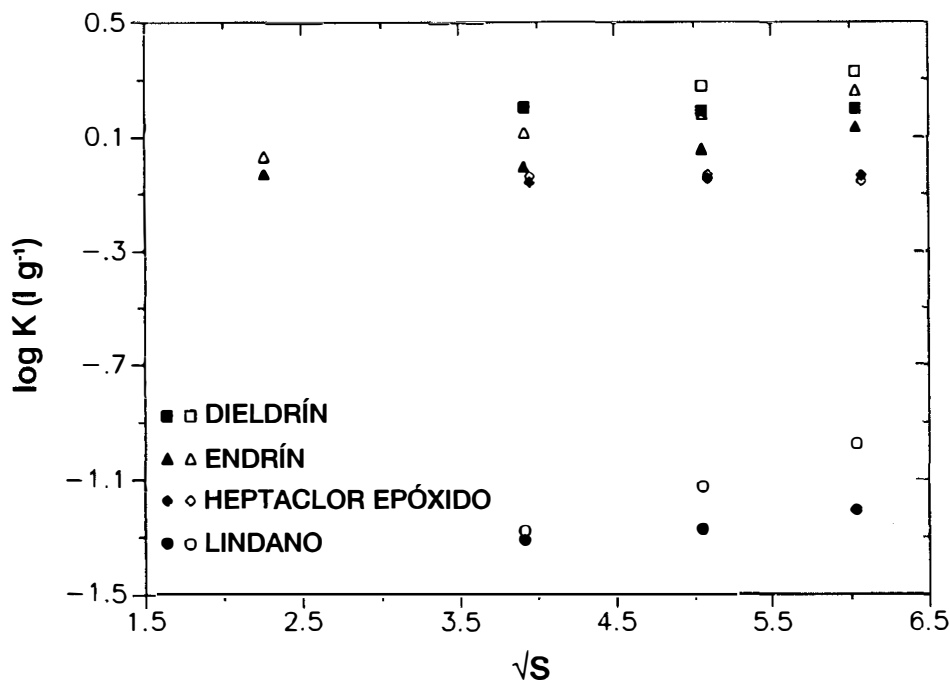


Fig. 6.—Efecto de la variación de la salinidad en los coeficientes de partición K_x y K_{x_a} para la adsorción (símbolos en negrita) y desorción (símbolos abiertos) de los pesticidas organoclorados en disoluciones de agua de mar de acuerdo con la variación de la fuerza iónica del medio.

duce, para el caso del lindano y el endrín, un aumento en el valor de K_x , mientras que el dieldrín no se ve afectado observándose, además, que este aumento de la salinidad favorece la irreversibilidad del proceso para estos tres pesticidas. Los coeficientes de partición del heptaclor epóxido no se ven afectados por cambios en la salinidad.

El que a altas salinidades se produzca un aumento en la adsorción y se favorezca la irreversibilidad puede ser el resultado de la neutralización y desarrollo de sitios de carga positiva en las partículas de quitina como consecuencia de la adsorción de iones procedentes del agua de mar (de acuerdo con los estudios de pH) y de la formación de puentes de coordinación, principalmente debidos a los iones calcio y magnesio (Stumm y Morgan, 1981) con lo que el proceso tenderá a ser más irreversible. Además, el aumento de la salinidad favorece la agregación de las partículas según

el modelo de la doble capa de Gouy Chapman, por lo que algunas moléculas de pesticida podrán quedar atrapadas en el interior de estos agregados. A bajas salinidades la mayor parte de estas interacciones desaparecen y las moléculas atrapadas en los agregados podrán quedar en libertad, por lo que en aguas de bajo contenido iónico y en aguas destiladas, que es donde se han llevado a cabo la mayor parte de los estudios encontrados en la bibliografía (Dobbs *et al.*, 1989; Grathwohl, 1990), el comportamiento es reversible. Para el caso del heptaclor epóxido la independencia de los coeficientes de partición respecto a la salinidad y al pH indica que en el proceso de adsorción sólo intervienen interacciones de naturaleza hidrofóbica, poniendo de manifiesto que la conformación estérica del compuesto implicado en el proceso es también un factor importante que puede llegar a determinar la reversibilidad o no del proceso de adsorción.

CONCLUSIONES

Se ha demostrado que la quitina puede actuar como un adsorbente apropiado para la adsorción de los pesticidas hidrofóbicos lindano, dieldrín, endrín y heptaclor epóxido en agua de mar, en proporciones que varían entre el 25% para el lindano, hasta el 60% para el dieldrín, de la concentración inicial presente en la disolución.

Los procesos de adsorción y de desorción transcurren de forma rápida siendo necesario de 3 a 5 horas para obtener las concentraciones en el equilibrio. Sólo el endrín presenta una cinética en dos pasos que se ha descrito en base a un modelo cinético de primer orden en dos etapas: una rápida en la que se consigue la adsorción de una fracción X_1 de la concentración en equilibrio, y una más lenta en la que se adsorbe el resto $(1 - X_1)$ y que transcurre a más largo plazo. En la primera etapa, el 46% de la concentración inicial se adsorbe en los primeros minutos, siendo necesario de 15 a 20 horas para alcanzar un verdadero equilibrio.

Las isotermas de adsorción y de desorción de los cuatro pesticidas muestran un comportamiento lineal para el rango de concentraciones estudiado, lo que permite establecer correlaciones lineales con la hidrofobicidad (K_{ow}) y la solubilidad acuosa (S_w) de los pesticidas, que pueden ser aplicadas para la determinación de los coeficientes de partición normalizados de otros pesticidas con propiedades similares.

Cuando se realizan los estudios de adsorción y de desorción a diferentes concentraciones de adsorbente, se observa que el proceso es irreversible a concentraciones de quitina inferiores a 4 g l^{-1} y que esta irreversibilidad se mantiene en estudios realizados con quitina previamente lavada y tras diversos ciclos de desorciones consecutivas. Sólo cuando la temperatura se eleva hasta 45° C y la salinidad de la disolución de agua de mar pasa de 36.5 ‰ a 5 ‰, el proceso es reversible en todo el rango de concentraciones de quitina, lo que nos permite concluir, primero, que las características de alta fuerza iónica de la disolución de agua de mar controlan el proceso de adsorción

al favorecer la agregación de las partículas y al aumentar la compatibilidad del pesticida con la superficie de la quitina en base al efecto salino, y segundo, que al aumentar la concentración de partículas sólidas en la disolución, se produce un aumento de las interacciones partícula-partícula que bloquean sitios potenciales donde podían quedar retenidas moléculas de pesticida difícilmente desorbibles. Este hecho aparece confirmado por los estudios realizados a diferentes pH y salinidades que dan lugar a la neutralización y desarrollo de sitios cargados positivamente en la superficie de la quitina que favorecen la retención del pesticida que es difícilmente desorbible. El comportamiento diferente mostrado por el heptaclor epóxido respecto a los otros pesticidas pone de manifiesto que la conformación estérica y las características moleculares de los pesticidas son factores que van a condicionar que la adsorción pueda producirse de forma reversible o irreversible, y que esta irreversibilidad va a verse alterada en función de las propiedades físico-químicas del medio. Desde el punto de vista medioambiental y dado el alto contenido de quitina presente en el medio marino, la mayor concentración de pesticida retenido a altas salinidades hace de la quitina un importante agente en la regulación de la cantidad de compuestos orgánicos contaminantes disueltos en el medio marino.

BIBLIOGRAFÍA

- Black, D. 1965. *Methods of soil analysis*. American Society of Agronomy. Madison: 735 pp.
- Chau, A. S. Y. y B. K. Afghan. 1982. *Analysis of pesticides in water*. CRC Press. Boca Raton, Florida, Vol. I(2): 440 pp.
- Chin, Y. P., W. J. Weber, Jr. y B. J. Eadle. 1990. Estimating the effects of dispersed organic polymers on the sorption of contaminants by natural solids. 2. Sorption in the presence of humic and other natural macromolecules. *Environ Sci Technol* 24: 837-842.
- Chiou, C. T. 1989. Theoretical considerations of the partition uptake of nonionic organic compounds by soil organic matter. En: *Reactions and movement of organic chemicals in soils*. B. L. Sawhney y K. Brown (eds.) 22: 1-29. Soil Science Society of America. Madison.

- Chiou, C. T., P. E. Porter y D. W. Schmedding. 1983. Partition equilibria of nonionic organic compounds between soil organic matter and water. *Environ Sci Technol* 17: 227-231.
- Davar, P. y J. P. Whightman. 1981. Interaction of pesticides with chitosan. En: *Adsorption from aqueous solutions*. P.H. Tewari (ed.): 163-177. Plenum Press. New York.
- Di Toro, D. M. y L. M. Horzempa. 1982. Reversible and resistant components of PCB adsorption-desorption: isotherms. *Environ Sci Technol* 16: 594-602.
- Dobbs, R. A., L. Wang y R. Goving. 1989. Sorption of toxic organic compounds on wastewater solids: correlation with fundamental properties. *Environ Sci Technol* 23: 1 092-1 097.
- González-Dávila, M. y F. J. Millero. 1990. The adsorption of copper to chitin in seawater. *Geochim Cosmochim Acta* 54: 761-768.
- González-Dávila, M., J. Pérez-Peña y J. M. Santana-Casiano. 1992. Lindane adsorption-desorption on chitin in seawater. *Int J Environ Anal Chem* 46: 175-186.
- Grathwohl, P. 1990. Influences of organic matter from soil and sediment from various origins on the sorption of some chlorinated aliphatic hydrocarbons: implications on K_{oc} correlations. *Environ Sci Technol* 24: 1 687-1 693.
- Gschwend, P. M. y S. Wu. 1985. On the constancy of sediment-water partition coefficients of hydrophobic organic pollutants. *Environ Sci Technol* 19: 90-96.
- Karickhoff, S. W. 1980. Sorption kinetics of hydrophobic pollutants in natural sediments. En: *Contaminants and sediments*. R. A. Baker (ed.): 193-205. Ann Arbor Sci, Ann Arbor. Michigan.
- Karickhoff, S. W. 1984. Organic pollutant sorption in aquatic systems. *J Hydraul Enging (Peking)* 110: 707-735.
- Karickhoff, S. W., D. S. Brown y T. A. Scott. 1979. Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. *Water Res* 13: 241-248.
- Means, J. C., S. G. Wood, J. J. Hasset y W. L. Banwart. 1980. Sorption of polynuclear aromatic hydrocarbons by sediments and soils. *Environ Sci Technol* 14: 1 524-1 528.
- Miller, C. T. y W. J. Weber, Jr. 1986. Sorption of hydrophobic organic pollutants in saturated soil systems. *J Contam Hydrol* 1: 243-261.
- Muzzarelli, R. A. A. 1973. *Natural chelating polymers*. Pergamon Press. Oxford: 490 pp.
- Muzzarelli, R. A. A. 1977. *Chitin*. Pergamon Press. Oxford: 390 pp.
- O'Connor, D. J. y J. P. Connolly. 1980. The effect of concentration of adsorbing solids on the partition coefficient. *Water Res* 14: 1 517-1 523.
- Santana-Casiano, J. M., J. Pérez-Peña y M. González-Dávila. 1992. The nonreversibility of adsorption-desorption of dieldrin and lindane on chitin in seawater. *Int J Environ Anal Chem* 46: 163-174.
- Schwarzenbach, R. P. y J. Westall. 1981. Transport of nonpolar organic compounds from surface to groundwater. Laboratory sorption studies. *Environ Sci Technol* 15: 1 360-1 367.
- Stumm, W. y J. J. Morgan. 1981. *Aquatic chemistry*. John Wiley and Sons. New York: p. 780.
- Suntio, L. R., W. Y. Shiu, D. Mackey, J. N. Seiber y D. Glotfelty. 1988. Critical review of Henry's Law constant for pesticides. *Rev Environ Contam Toxicol* 103: 1-59.
- Voice, T. C., C. P. Rice y W. J. Weber, Jr. 1983. Effects of solids concentration on the sorptive partitioning of hydrophobic pollutants in aquatic systems. *Environ Sci Technol* 17: 513-518.
- Voice, T. C. y W. J. Weber, Jr. 1983. Sorption of hydrophobic compounds by sediments, soils and suspended soils -1. Theory and background. *Water Res* 17: 1 433-1 441.
- Voice, T. C. y W. J. Weber, Jr. 1985. Sorbent effects in liquid-solids partitioning. *Environ Sci Technol* 19: 789-796.
- Wahid, P. A. y N. Sethunathan. 1979. Sorption-desorption of parathion in soils. *J Agr Chem Soc Jap* 26:101-105.
- Weber, W. J., P. M. McGinley y L. E. Katz. 1991. Sorption phenomena in subsurface systems: concepts, models and effects on contaminant fate and transport. *Water Res* 25: 499-528.
- Weber Jr., W. J. y C. T. Miller. 1988. Modelling the sorption of hydrophobic contaminants by aquifer materials -1. Rates and equilibria. *Water Res* 22: 457-468.
- Witkowski, P. J., P. R. Jaffe y R. A. Ferrara. 1988. Sorption and desorption dynamics of Aroclor 1242 to natural sediment. *J Contam Hydrol* 2: 249-269.

Recibido en octubre de 1992. Aceptado en agosto de 1993.