

ADSORCIÓN DE MALATIÓN Y TIODAN POR CUATRO MATERIALES SÓLIDOS

Marta C. Lopera R.*

Ingeniera Sanitaria y MSc en Ingeniería Ambiental

Raúl Zapata H.

Ph.D., Profesor Universidad Nacional

Gustavo A. Peñuela M.

Ph.D., Profesor Universidad de Antioquia

RESUMEN

Cuatro materiales adsorbentes, arcillas cocidas (ladrillo), carbón vegetal, mármol y un horizonte Ap de un suelo Andisol, fueron evaluados para eliminar Malation y Tiodan de las aguas. Los resultados obtenidos pueden servir para construir un sistema de filtración para eliminar esos 2 plaguicidas o para predecir su comportamiento en suelos con características similares a los materiales usados en la investigación.

Los materiales adsorbentes usados en el trabajo, fueron elegidos debido a su fácil consecución en nuestro medio y a sus bajos costos para adquirirlos, lo cual permite construir lechos filtrantes a un buen precio.

La capacidad de adsorción y la energía de adsorción se estudiaron mediante las isothermas de Langmuir, las cuales fueron construidas con datos experimentales.

La evaluación de la cantidad de plaguicida adsorbido se realizó por cromatografía de gases, y la extracción del plaguicida residual se hizo usando cartuchos C₁₈. A concentraciones parecidas a las usadas en el estudio de adsorción, se realizó una evaluación de recuperación de la extracción del plaguicida con el cartucho C₁₈. Para el Malatión la recuperación fue en promedio 85% y para el Tiodan 73.7%.

El carbón vegetal y el mármol fueron los adsorbentes con mayor capacidad de adsorción y con el coeficiente más alto de velocidad de adsorción/velocidad de desorción.

ABSTRACT

Four absorbent materials, cooked clays (brick), vegetable coal, marble and a Ap horizon of a Andisol soil, were evaluated to eliminate Malation and Tiodan from the waters. The obtained results can be used to build a filtering system to eliminate those 2 pesticides or to predict their behavior in soils with similar characteristic to the materials used in this resume.

The absorbent materials used in this work, were chosen due to their availability and their low costs which allowed the construction of filtering channels.

The adsorption capacity and the energy adsorption were studied of the Langmuir isotherms, which were built with experimental data.

The evaluation of the quantity of adsorbed plaguicida was carried out by gas

cromatografía, and the extraction of the residual pesticide was made using cartridges C18. To similar concentrations to those used in the adsorption study, an evaluation of the extraction recovery of the pesticide was performed using the cartridge C18. For Malatión the recovery was 85% on the average and for the Tiodan 73.7%.

The vegetable coal and marble were the adsorbents with more adsorbent capacity and with highest coefficient in the adsorption speed.

INTRODUCCIÓN

En el Oriente Antioqueño existen alrededor de 30 floricultivos que usan grandes cantidades de agroquímicos, que pueden alcanzar las fuentes de agua por carecer de sistemas apropiados para su remoción.

En los cultivos de flores, las aguas del lavado de los equipos e implementos usados para la aspersión, son aguas que contienen trazas de agroquímicos que generalmente no tienen ningún tratamiento previo a su descarga, razón por la cual quedan expuestas a la contaminación no sólo las fuentes receptoras de aguas superficiales, sino también las subterráneas.

Las fuentes superficiales del Oriente Antioqueño, están cada vez más contaminadas con agroquímicos, debido al uso intensivo del suelo. Esta situación pone en peligro la estabilidad de las agroindustrias de la región y la salud de los habitantes de los diferentes municipios que aprovechan estas fuentes para su consumo. Además, una gran cantidad de plaguicidas son muy estables¹, y por lo tanto pueden permanecer varios años sin sufrir degradación.

Los lechos filtrantes permite remover los plaguicidas del agua, pero es necesario construirlos con materiales que tengan una gran capacidad de adsorción y una baja velocidad de desorción².

La adsorción se refiere a la acumulación de materia en la interfase entre una fase sólida y la fase solución acuosa, distinguiéndose de la precipitación en que no incluye el desarrollo de una estructura tridimensional. Es decir la acumulación de un sorbato de la solución por un adsorbente. Se produce a través de mecanismos específicos y fuerzas, entre las que se incluyen enlaces iónicos y covalentes, mecanismo de transferencia de carga, dipolo-dipolo, y fuerzas de Van der Waals y cambio de ligando.

Los factores que influyen en los procesos de

adsorción y desorción son la superficie específica del adsorbente, el pH, el contenido de agua, minerales y materia orgánica^{3,4}.

La adsorción de partículas en la superficie de los sólidos tiene lugar mediante 3 mecanismos: Complejo superficial de esfera interna, complejo superficial de esfera externa, complejo superficial de esfera externa y el mecanismo del ion difuso⁵.

El proceso de desorción se da principalmente cuando la adsorción tiene lugar mediante el mecanismo superficial de esfera externa y el mecanismo del ion difuso, porque estos mecanismos involucran iones fácilmente intercambiables.

Los modelos de adsorción más utilizados fueron desarrollados por Freundlich, Langmuir y por Brunauer et al. (Isoterma BET). Langmuir y Brauner partieron de consideraciones teóricas, mientras Freundlich utilizó una relación empírica. El modelo BET asume que la adsorción se da en capas múltiples, mientras que el modelo Langmuir se asume que únicamente una monocapa puede ser adsorbida en la superficie del material adsorbente⁶.

La isoterma de adsorción de Langmuir representa la relación entre la cantidad de sustancia adsorbida por unidad de masa o de superficie de un adsorbente, que se marca en la ordenada, y la concentración de equilibrio de la sustancia adsorbida, que se fija en la abscisa, realizando el proceso a temperatura constante.

El Malatión es un insecticida y acaricida organofosforado, y el Tiodan, cuyo nombre más común es el Endosulfan, es un insecticida organoclorado. Ambos son no sistémicos, que son usados para la protección de una gran cantidad de cultivos⁷. El Endosulfan, que esta compuesto de dos isómeros, α y β , es mucho más estable a la luz solar⁸.

EXPERIMENTACIÓN

Reactivos

Malatión grado comercial, Tiodan grado comercial, Malatión al 99,9 % (Chem. Service, USA), Endosulfan al 99,9% (Chem. Service, USA), metanol grado para análisis de residuos (Baker), acetato de etilo grado para análisis de residuos (Baker), agua grado HPLC (Baker), hexano, grado para análisis de residuos, acetona grado para análisis de residuos (Baker) y agua destilada en el laboratorio.

Materiales y Equipos

Balanza analítica, agitador mecánico, bomba de vacío, equipo de extracción en fase sólida, cromatógrafo de gases (Perkin-Elmer, Sigma 300), rotaevaporador, cartuchos C₁₈ y papel de filtro de 45 mm.

Procedimiento de Adsorción

1. Se ajustó la granulometría de la arcilla cocida (ladrillo) y del carbón vegetal como se indicó anteriormente, para obtener partículas con un diámetro de 2 mm aproximadamente.

El mármol y el horizonte Ap del andisol, se utilizaron en el estado en que se encontraban (Forma granular, partículas con diámetros menores a 1 mm).

2. Se prepararon soluciones acuosas (En agua destilada) de reserva de cada uno de los plaguicidas comerciales: la de Malatión de 604 mg/L y la de Tiodan de 350 mg/L.
3. A partir de la solución de reserva se prepararon cinco soluciones acuosas (En agua destilada) de diferente concentración, para cada uno de los plaguicidas, de volumen 150 mL. Las concentraciones de Malatión usadas en los experimentos fueron: 4.03, 8.05, 12.08, 16.11 y 20.13 mg/L. Las concentraciones de Tiodan usadas en los experimentos fueron: 4.67, 9.33, 14.00, 18.67 y 23.33 mg/L.
4. Cada solución se vertió en erlenmeyers que contenía 20 gr. de material adsorbente, previamente pesado. Los ensayos de adsorción se realizaron individualmente para cada plaguicida.
5. Cada experimento de cada uno de los plaguicidas, a una concentración dada de plaguicida y con un

material adsorbente determinado, se realizó por tetraplicado. En total se hicieron 160 ensayos de adsorción.

6. Cada solución se dejó en agitación durante una hora, y luego se dejó en reposo una hora.

Análisis Cromatográfico

1. Cada solución en reposo se filtró a través de un filtro micro poro.
2. En el equipo de extracción se colocaron varios cartuchos C₁₈ (En total 10, ya que es su máxima capacidad). Cada solución filtrada se pasó a través de un cartucho C₁₈, el cual estaba previamente acondicionado. El acondicionamiento del cartucho C₁₈ se realizó de la siguiente forma: 2 mL de acetato de etilo se pasaron a través del cartucho, y luego cuando pasó todo el acetato de etilo se agregaron 2 mL de acetona. Los 2 solventes se hicieron pasar a un flujo de 30 mL/min., y para lo cual se usó una bomba de vacío con regulador del vacío. Los cartuchos se dejaron 3 minutos al máximo vacío para secarlos completamente. Se añadieron 2 mL de metanol, y cuando quedaba un pequeño residuo de metanol se añadieron 2 mL de agua HPLC. Cuando quedaba un pequeño residuo de agua, se añadieron otros 2 mL de agua HPLC. Los 150 mL de solución que contenía el plaguicida residual se añadieron cuando quedaba un pequeño residuo de la segunda porción agregada de agua HPLC. La solución se añadió a un flujo entre 30 y 40 mL/min.
3. Los cartuchos se secaron con una corriente de nitrógeno gaseoso, durante 5 minutos.
4. El plaguicida residual retenido en el cartucho se eluyó con 3 porciones de 3 mL de acetato de etilo cada porción. La elución se realizó a un flujo de 30 ml/min., pero entre porción y porción usada en la elución se dejó 3 minutos al máximo vacío de la bomba.
5. El volumen de acetato de etilo se redujo a menos de un mililitro, usando un rotaevaporador. Con hexano se completó a volumen de 50 mL.
6. Se inyectó 1 µL de cada solución al Cromatógrafo de gases. Cada solución se inyectó por duplicado. Algunas muestras tuvieron que diluirse más, hasta quedar con una concentración de plaguicida inferior al estándar de mayor concentración usado en la elaboración de la curva de calibración. Para el Malatión el de mayor concentración fue de

0.484 mg/L, y el del endosulfan de 1.0 mg/L para el α , y de 0.21 mg/L para el β .

7. Se realizó evaluación de recuperación de los dos plaguicidas.
8. Los pasos 2 al 8, también se siguieron para evaluar la concentración inicial de cada plaguicida, y para lo cual se preparó una solución pero no se usó en la experimentación de adsorción.

Condiciones Cromatográficas para el Análisis del Malatión

Columna: 4% SE-30/6% QF-1 en Varaport 30

Temperatura de la columna: 190°C

Temperatura del Inyector: 220°C

Temperatura del detector: 300°C

Gas de arrastre: nitrógeno, flujo 60 mL/min

Detector: NPD

Temperatura de la esfera: 430°C

Condiciones Cromatográficas para el Análisis del Endosulfan

Columna: 3% OV-17

Temperatura de la columna: 210°C.

Temperatura del Inyector: 250°C

Temperatura del detector: 290°C

Gas de arrastre: nitrógeno, flujo 65 mL/min.

Detector: ECD

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Recuperación de Extracción de los Plaguicidas

Los resultados de recuperación son buenos para el Malatión (85%) y aceptables para los dos isómeros del endosulfan (73.7%). Los valores de recuperación fueron usados para corregir los resultados de los análisis de los plaguicidas en los experimentos de adsorción.

Isotermas de Adsorción

La concentración de plaguicida adsorbido se determinó por diferencia de las concentraciones inicial (C_i) y la residual después de la experimentación de adsorción (C_f). Con la concentración adsorbida se determinó la relación x/m , cantidad de plaguicida adsorbido por masa de material adsorbente.

Con los valores de x/m y de C_f , se construyeron las isotermas de adsorción, y con los datos de $C_f(x/m)$ y C_f se elaboraron las isotermas linealizadas de Langmuir para cada uno de los materiales adsorbentes con cada plaguicida.

En las isotermas linealizadas de Langmuir se hallaron los parámetros b (Constante que indica la cantidad máxima de adsorbato que puede retener el adsorbente) y k (Relación entre la velocidad de adsorción y la velocidad de desorción).

Tabla 1. Valores de b y k para cada material adsorbente, con el Malatión.

Material	Valor de b (mg/g)	Valor de k
Ladrillo	0.111	1.90
Carbón vegetal	0.165	102.50
Mármol	0.13	258.00
Andisol	0.10	17.70

Tabla 2. Valores de b y k para cada material adsorbente, con el Tiordan.

Material	Valor de b (mg/g)	Valor de k
Ladrillo	0.34	0.35
Carbón vegetal	0.19	43.60
Mármol	0.105	76.10
Andisol	0.10	1.73

Cuando el adsorbato es el Malatión, el carbón vegetal es el material adsorbente que presenta el mayor valor de b . En el caso del Tiodan, el ladrillo presenta el mayor valor de b .

Para el Malatión, el mármol es el material que presenta una mayor energía de adsorción, seguido por el carbón vegetal. El Andisol y el ladrillo presentan una muy baja energía de adsorción con respecto a los otros 2 materiales.

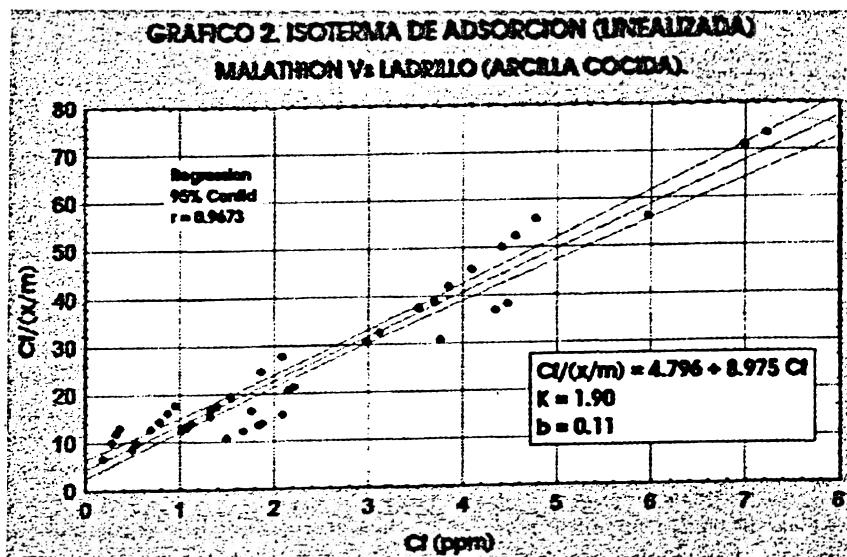
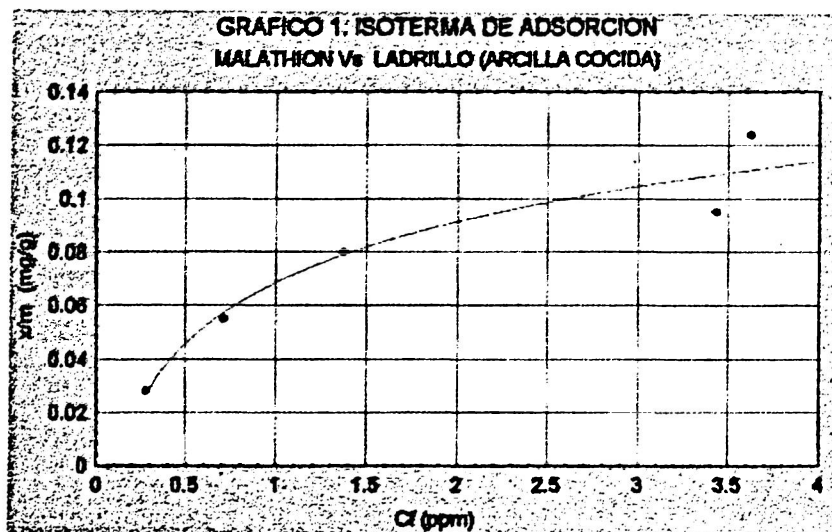
Con el Tiodan, el mármol tiene la mayor energía de adsorción y la arcilla cocida (Ladrillo) la de menor.

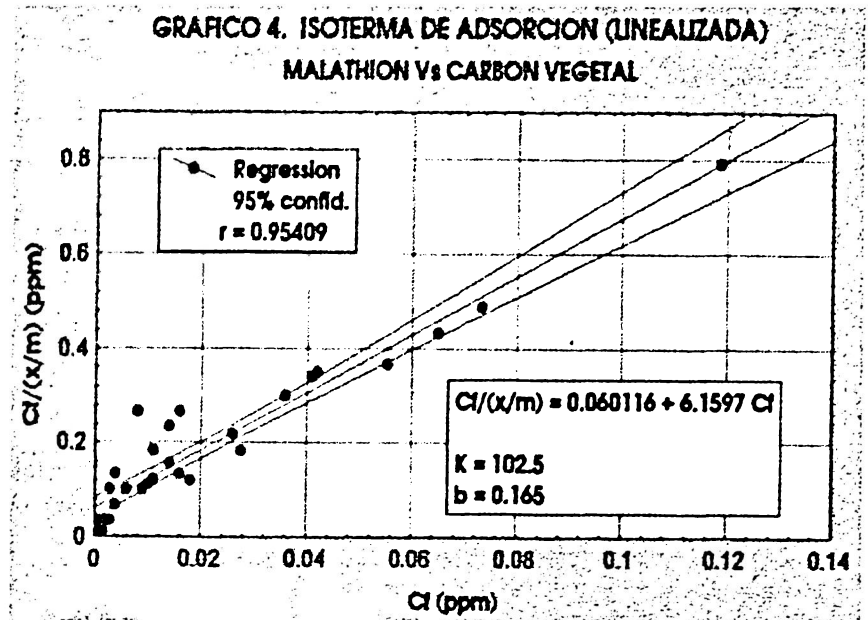
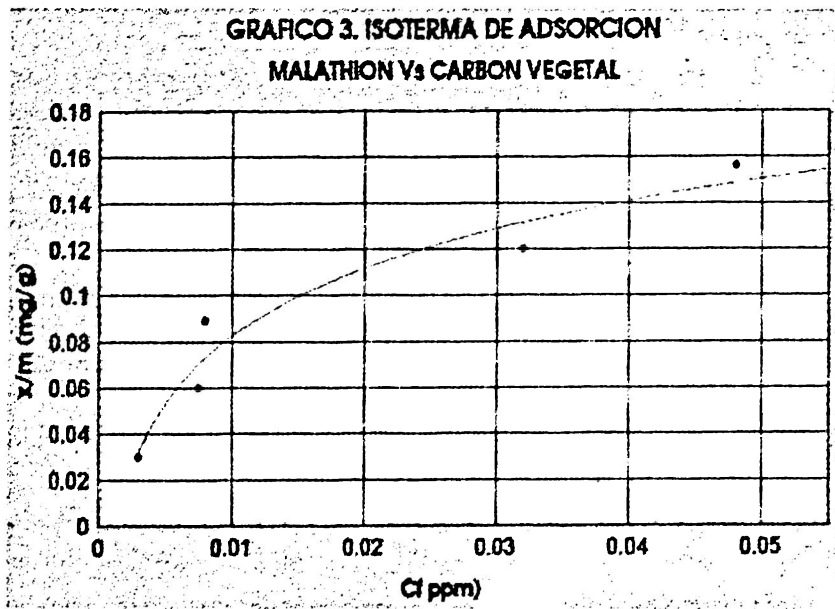
La isoterma de adsorción del ladrillo con el Malatión es de tipo L (Gráfico 1), que se caracteriza por una pendiente inicial que se incrementa moderadamente con la concentración del adsorbato en el material adsorbente. Esto es debido a una alta afinidad relativa

de las partículas del ladrillo por el Malatión.

El gráfico 2, muestra que el proceso de adsorción que se da entre el ladrillo y el Malatión, se ajusta al modelo de Langmuir. La ecuación tiene un valor alto de r . Un gramo de ladrillo adsorbe como máximo 0.111 mg de Malatión, con una energía de retención de 1.90. Estos resultados indican que el ladrillo puede ser usado para la eliminación de Malatión de las aguas.

Los gráficos 3, 5 y 7 muestran la alta afinidad del carbón vegetal, mármol y del suelo andisol por el Malatión, y las gráficas 4, 6 y 8 muestran que los procesos de adsorción del Malatión al carbón vegetal, al mármol y al suelo andisol se ajustan al modelo de Langmuir.





Capacidad Adsorptiva de los Materiales Ensayados

Los cuatro materiales que se utilizaron como medio adsorbente tuvieron la capacidad de retener el Malatión y el endosulfan (Tiodan). Las concentraciones del equilibrio siempre fueron

menores que las concentraciones iniciales para todos los materiales. Las cantidades retenidas estuvieron en función de la concentración inicial (Tablas 3 y 4). En los gráficos 9 y 10 se observa que el rango de los valores de x/m para los cuatro materiales está entre 0.028 y 0.174, para ambos plaguicidas.

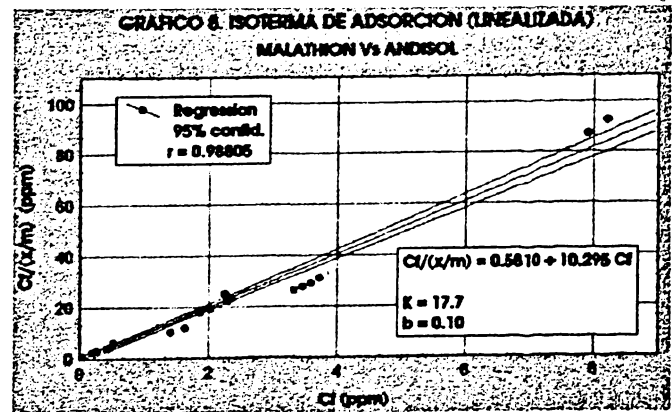
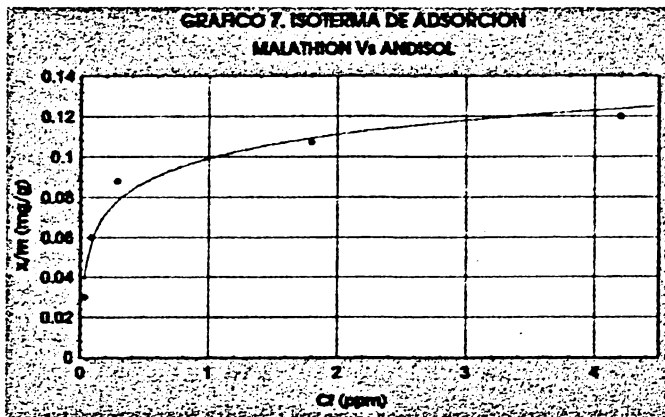
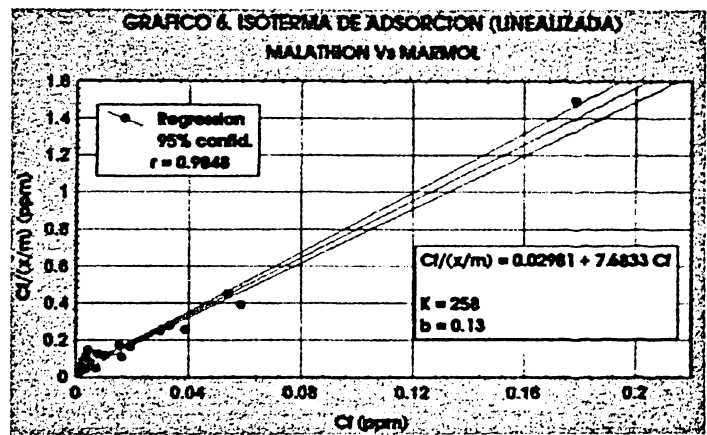
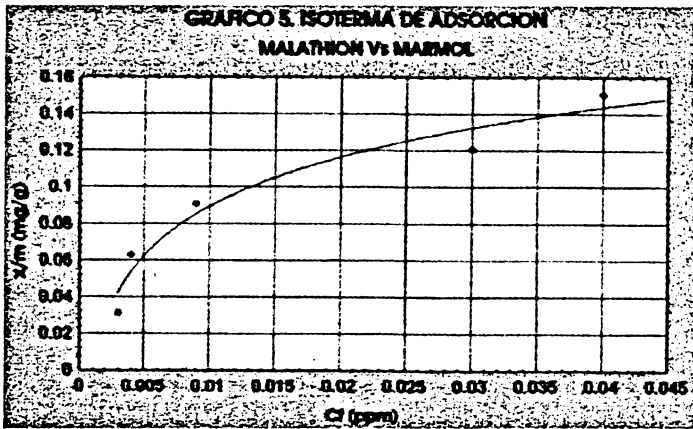


Tabla 3. Valores promedios de concentración inicial, concentración final y de x/m obtenidos para cada material adsorbente, con el Malatión como adsorbato.

Material	Ci (mg/L)	Cf (mg/L)	x/m (mg/g)
Ladrillo (Arcilla cocida)	20.13	3.62	0.124
	16.11	3.43	0.095
	12.08	1.37	0.080
	8.05	0.71	0.055
	4.03	0.28	0.028
Carbón vegetal	20.13	0.048	0.151
	16.11	0.032	0.120
	12.08	0.080	0.089
	8.05	0.075	0.060
	4.03	0.003	0.030
Mármol	20.13	0.040	0.151
	16.11	0.030	0.121
	12.08	0.009	0.091
	8.05	0.004	0.060
	4.03	0.003	0.030
Andisol	20.13	4.20	0.120
	16.11	1.80	0.110
	12.08	0.29	0.088
	8.05	0.08	0.060
	4.03	0.03	0.030

Tabla 4. Valores promedios de concentración inicial, concentración final y de x/m obtenidos para cada material adsorbente, con el Tiodan como adsorbato.

Material	Ci (mg/L)	Cf (mg/L)	x/m (mg/g)
Ladrillo (Arcilla cocida)	23.33	2.11	0.159
	18.67	1.95	0.125
	14.00	1.13	0.097
	9.33	0.99	0.063
	4.67	0.78	0.029
Carbón vegetal	23.33	0.100	0.174
	18.67	0.022	0.140
	14.00	0.022	0.105
	9.33	0.017	0.070
	4.67	0.010	0.035
Mármol	23.33	0.110	0.174
	18.67	0.190	0.138
	14.00	0.280	0.103
	9.33	0.190	0.068
	4.67	0.100	0.034
Andisol	23.33	1.70	0.161
	18.67	1.11	0.133
	14.00	0.72	0.099
	9.33	0.40	0.067
	4.67	0.16	0.034

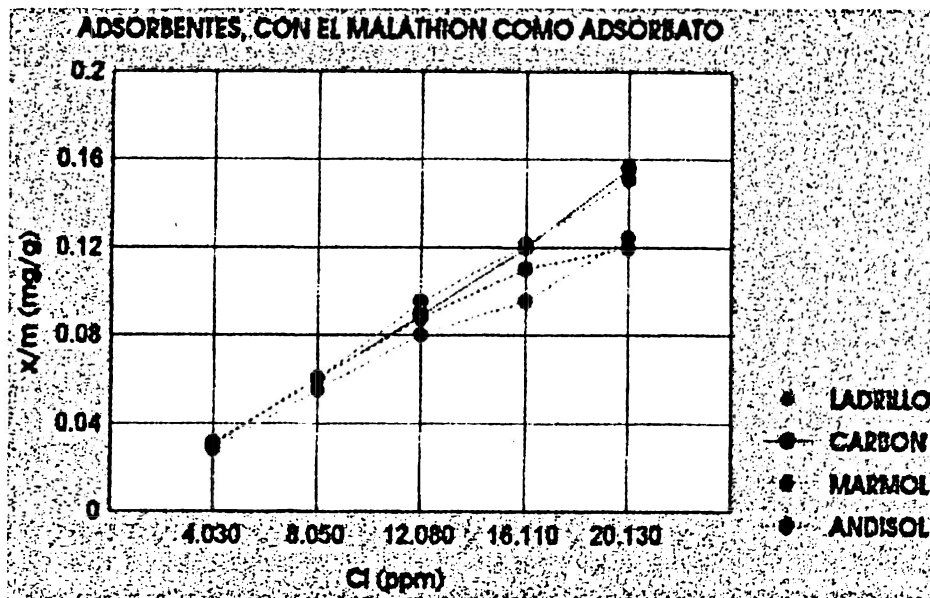


Gráfico 9

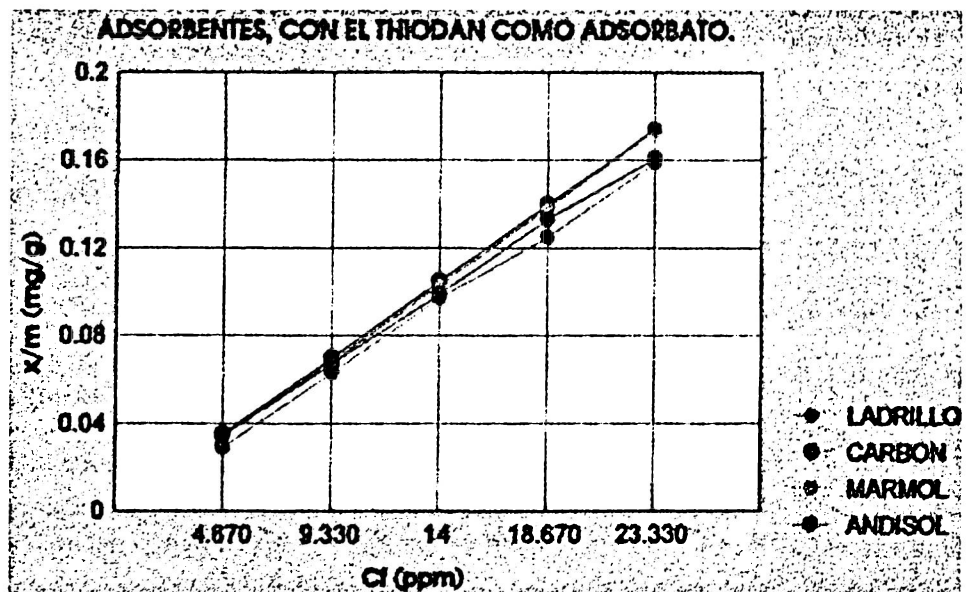


Gráfico 10

CONCLUSIONES

Los cuatro materiales estudiados presentan capacidad y energía de adsorción para retener los plaguicidas Malatión y Tiodan.

El carbón vegetal y el mármol presentan los valores más altos de b y de k . La capacidad de adsorción del ladrillo es la más baja de los cuatro materiales ensayados.

BIBLIOGRAFÍA

PEÑUELA, G. and D. Barceló 1998, *Track*, 17, 605-612

LOPERA, M. C., *Adsorción de Malatión y Tiodan por cuatro materiales*, Tesis de Magister en Ingeniería Ambiental, Universidad de Antioquia.

- MOREALE, A. and R. Vand Bladel 1986. *Sorption behaviour of p-chloroaniline residue in soils*, Departament of soils science, Catholic University of Louvain, Louvain-La Neuve, Bélgica. Pp 131-140.
- MINISTERIO DE MEDIO AMBIENTE DE ESPAÑA 1998, Terceras Jornadas sobre suelos contaminados.
- SPOSITO, G., 1989. *The Chemistry of soils*, Oxford University Press.
- SHROEDER, E. D., 1977. *Water and wastewater treatment*. Mc Graw Hill.
- WORTHING, CH. and B. Walker, 1990. *The pesticide manual*, The British Crop Protection Council, Great Britain.
- PENUELA, G, and D. Barceló 1998. *J Chromatogr. A.*, 795, 93-104.
-