

ADSORCIÓN DE MALATHION Y THIODAN POR CUATRO MATERIALES

Trabajo de Grado presentado por Marta Cecilia Lopera Restrepo,
para optar al título de Magister en Ingeniería Ambiental

Director del trabajo:
Dr. Raúl Zapata Hernández
Químico, PhD. Universidad Nacional,
Sede Medellín.

Coinvestigador: Profesor Gustavo Peñuela Mesa
Químico, MsC.
Universidad de Antioquia

1. INTRODUCCION

Este trabajo se llevó a cabo con el fin de tratar las aguas residuales agroindustriales, provenientes del lavado de los tanques de mezclas de agroquímicos y de los equipos utilizados en las labores de aspersión, en los cultivos de flores.

Debido a que estas aguas no tienen ningún tratamiento previo a su descarga, pueden contaminar las fuentes subterráneas, subsuperficiales y superficiales de la zona de influencia directa e indirecta de estos cultivos, y poner en peligro la biota y aún la vida humana, ya que dichas fuentes son utilizadas por los habitantes de la región del Oriente Antioqueño para su consumo.

Por convenio realizado entre la Universidad de Antioquia y ASOCOLFLORES SECCIONAL ANTIOQUIA, agremiación de los cultivadores de flores del Oriente Antioqueño que donó parte de los equipos y reactivos, y con el apoyo de la Universidad Nacional, sede Medellín, se realizó esta investigación que tuvo un costo aproximado de once millones de pesos (\$ 11'000.000).

En este trabajo se evaluó la capacidad y energía de adsorción de cuatro materiales adsorbentes de bajo costo y fácil consecución, como ladrillo (arcilla cocida), carbón vegetal, mármol y el horizonte Ap de un suelo Andisol, propio del Oriente Antioqueño, conjuntamente con dos pesticidas: Malathion y

Thiodan, bajo el modelo de Langmuir, para utilizarlos en los sistemas de tratamientos de las aguas residuales provenientes de los cultivos de flores.

2. MATERIALES Y METODOS

2.1 La Adsorción, Modelo de Langmuir

Irving Langmuir formuló su teoría en 1916: "Un átomo, ión o molécula en la superficie de un cristal tiene una fuerza atractiva que se extiende en el espacio por una distancia comparable al diámetro de una molécula, por la cual es capaz de sostener por adsorción una capa monomolecular de la sustancia extraña sobre la superficie del cristal".

Sposito (1989), define la adsorción como la acumulación neta de materia en la interfase sólida y acuosa, en un arreglo bidimensional, en la cual la materia que se acumula es el adsorbato y la superficie sólida en la cual ésta se acumula es el adsorbente.

Langmuir basó su modelo en tres suposiciones:

- La energía de adsorción es constante e independiente del grado de la superficie cubierta, es decir supone superficies homogéneas.
- La adsorción se da en sitios específicos, sin interacción entre moléculas del adsorbato.
- La adsorción máxima es equivalente a una capa monomolecular completa sobre todas las superficies adsorbentes y reactivas.

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

Langmuir considera que el proceso de adsorción consiste de dos acciones opuestas, una de las cuales es la adsorción de las moléculas del soluto sobre la superficie y la otra es el desprendimiento de las moléculas de la superficie del adsorbente. Cuando comienza la adsorción, cada molécula que choca sobre la superficie puede adsorberse, pero prosiguiendo la adsorción se debe esperar que se adsorban sólo aquellas moléculas del soluto que chocan sobre partes de la superficie no cubiertas. Esto origina que la velocidad inicial de condensación de las moléculas sea muy alta y comience luego a decaer. De otro lado, una molécula adsorbida puede escapar debido a su agitación térmica, tendencia que va en aumento porque la superficie se va completando con la capa monomolecular del soluto. Las dos velocidades de adsorción y de desprendimiento o desorción llegan a igualarse en el equilibrio.

Se puede representar el proceso de adsorción por la ecuación:



donde A es el adsorbato, S es un sitio ocupado en la superficie del sólido adsorbente por cualquiera de los distintos mecanismos, y AS representa el sitio ocupado sobre la superficie.

La fracción de sitios ocupados en la superficie se toma igual a θ y la fracción de sitios libres a $(1 - \theta)$. La velocidad de adsorción en ocupación de sitios para una concentración de equilibrio C es :

$$\text{Velocidad de Adsorción} = k_1 (1 - \theta)C \quad (2)$$

La velocidad de desorción es igual a :

$$\text{Velocidad de Desorción} = k_2 (\theta) \quad (3)$$

En el equilibrio :

$$\text{Velocidad de Adsorción} = \text{Velocidad de Desorción} \quad (4)$$

Igualando ecuaciones (2) y (3)

$$k_1(1 - \theta)C = k_2\theta$$

y despejando θ se tiene:

$$\theta = \frac{k_1 C}{k_2 + k_1 C} \quad (5)$$

La relación entre las constantes de velocidad de adsorción, k_1 y de desorción, k_2 , es igual a K, constante condicional de equilibrio.

$$K = \frac{k_1}{k_2} \quad (6)$$

Dividiendo la ecuación (5) por k_2 , la ecuación queda de la forma :

$$\theta = \frac{KC}{1 + KC} \quad (7)$$

La cantidad de sustancia adsorbida por masa de adsorbente (x/m), es proporcional a θ para un adsorbente no específico, de manera que $(x/m) = b\theta$, donde b es una constante relacionada con la cantidad máxima de adsorbato que puede retener el adsorbente, entonces:

$$\frac{x}{m} = \frac{bKC}{1 + KC} \quad (8)$$

Invirtiendo la ecuación se tiene:

$$\frac{1}{\frac{x}{m}} = \frac{1}{bKC} + \frac{1}{b} \quad (9)$$

Multiplicando cada uno de los miembros de la ecuación por C, se obtiene el modelo linealizado de la isoterma de Langmuir:

$$\frac{C}{x/m} = \frac{1}{bK} + \frac{C}{b} \quad (10)$$

Representando gráficamente $C/x/m$ contra C , se tiene una línea recta, en la cual se puede determinar las constantes K y b , a partir del intercepto y la pendiente. Conociendo K se puede calcular la fracción (θ) de superficie cubierta, aplicando la ecuación (7).

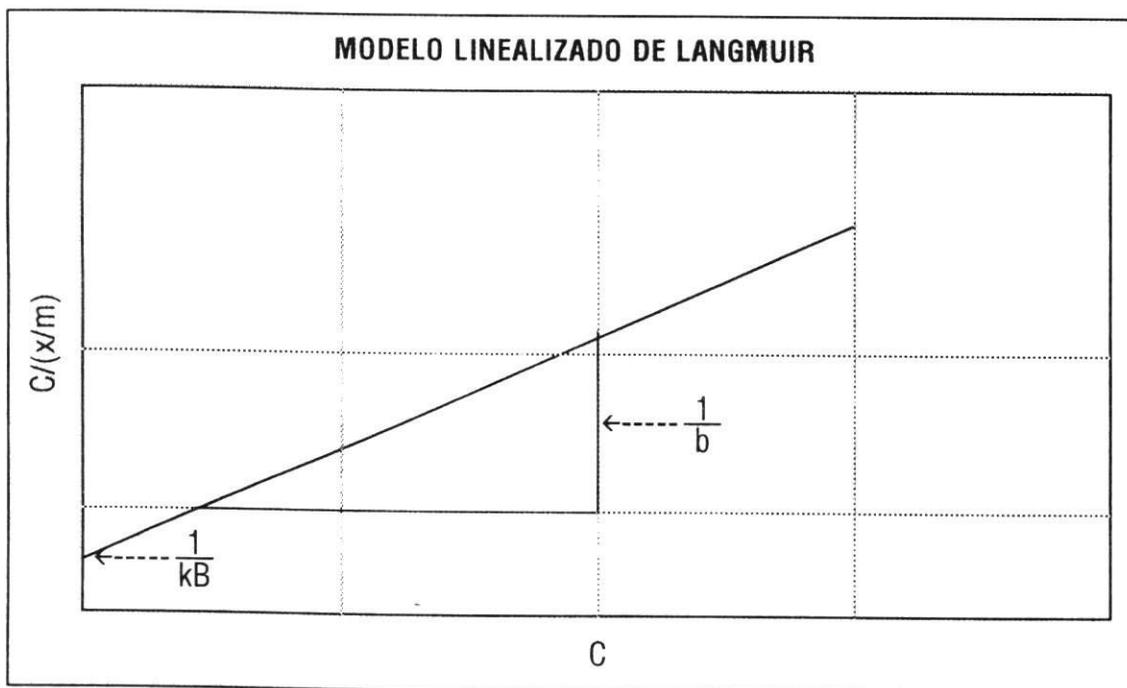


FIGURA 1. MODELO LINEALIZADO DE LANGMUIR

Donde:

- C Concentración de la especie química en la solución de equilibrio.
- X/m Cantidad de sustancia química adsorbida por unidad de peso del adsorbente.
- b Adsorción máxima. (x/m). Para un suelo o material adsorbente, la adsorción máxima ocurre cuando todos los sitios están satisfechos por moléculas de la especie química.
- K Es la relación entre la velocidad de adsorción y la velocidad de desorción, permite comparar la capacidad de adsorción de los diferentes materiales analizados. Es una medida de la predominancia de los procesos de adsorción y desorción. Si $K > 1$ predomina la adsorción, si $K < 1$ predomina la desorción.

1
— Intersección de la recta.

$k \cdot b$
— Pendiente de la recta.

2.2 Diseño del Experimento

El experimento se llevó a cabo con cuatro materiales adsorbentes: Arcilla Cocida (Ladrillo, proveniente de la cocción de la arcilla a altas temperaturas, utilizado en la construcción de edificaciones). Carbón vegetal (obtenido a partir de la combustión anóxica de la madera), Mármol (partículas resultantes del pulimiento en una fábrica de pisos), y un horizonte A_p de un suelo Andisol propio del municipio de La Ceja (Ant), con dos pesticidas:

MALATHION (Organofosforado) y THIODAN (Organoclorado).

Se adquirieron cantidades necesarias de los materiales adsorbentes elegidos y se acondicionó la granulometría de la arcilla cocida (ladrillo) y del carbón vegetal, haciendo pasar los gránulos por la malla # 8 y reteniéndolos en la malla # 10 para obtener finalmente partículas con 2.0 mm de diámetro aproximadamente. Los otros materiales, el mármol y el horizonte Ap del Andisol, se estudiaron en la forma como fueron obtenidos, en partículas con diámetros inferiores a 1 mm. A cada uno de los materiales se le determinó experimentalmente su densidad.

Con los datos experimentales obtenidos en el laboratorio se construyeron las correspondientes Isotermas de Langmuir, para estudiar la capacidad de adsorción de cada uno de ellos y la energía de dicha adsorción.

2.2.1 Equipo Utilizado en el Laboratorio.

La siguiente es la lista de equipos y reactivos utilizados para los experimentos.

Vidriería:

Erlenmeyers

Balones volumétricos de 100 ml y 1.000 ml

Pipetas volumétricas de 20 ml, 5 ml, 4 ml, 3 ml, 2 ml y 1 ml.

Vidrios de reloj

Embudos

Beakers de 50 ml, 250 ml, 500 ml.

Agitadores de vidrio.

Reactivos:

Malathion grado comercial. (Se asumió que el grado de pureza de este pesticida, era el certificado en la etiqueta del envase).

Thiodan o Endosulfan grado comercial. (Se asumió que el grado de pureza de este pesticida era el certificado en la etiqueta del envase).

Estándar de Malathion. (Importado, de pureza garantizada por el fabricante Chem Service USA).

Estándar de Thiodan o Endosulfan. (Importado, de pureza garantizada por el fabricante Chem Service, USA)

Eter de petróleo. (Cumple especificaciones A.C.S)

Metanol. (Cumple especificaciones A.C.S).

Agua grado HPLC, para cromatografía.

Acetato de Etilo. (Cumple especificaciones A.C.S).

Hexano. (Cumple especificaciones A.C.S).

Agua destilada (Para el lavado de la vidriería y de los equipos).

Equipos:

Balanza analítica.

Agitador Mecánico.

Bomba de vacío. (Papel de filtro microporo de 45 mm).

Equipo de extracción de fase sólida. (Cartuchos C-18 de 2 ml).

Cromatógrafo de gases, marca Perkin Elmer. Modelo Sigma 300.

2.2.2 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 dos soluciones estándar a partir de los pesticidas comerciales:

Solución estándar de MALATHION de 604 ppm.

Solución estándar de THIODAN de 350 ppm.

Estas soluciones son similares a las dosis utilizadas en los cultivos de flores.

- Se tomó un volumen determinado de cada solución para obtener las cinco concentraciones experimentales, se hizo para cada caso el ajuste volumétrico necesario y se llevaron a 150 ml.

Las concentraciones de cada pesticida, llevadas a 150 ml se vertieron en 5 erlenmeyers que contenían 20 g de material adsorbente, debidamente pesados en la balanza analítica.

Por cada uno de los materiales adsorbentes con un mismo pesticida se realizaron 20 experimentos en el laboratorio así: Cada material se puso en contacto con las cinco concentraciones elegidas, por cuatro repeticiones. En total para los dos pesticidas estudiados se realizaron 160 experimentos.

En las tablas 1 y 2 se observan las concentraciones correspondientes para cada pesticida analizado.

Erlenmeyer	Concentración	Volumen final
No. 1	4.03 ppm	150 mL
No. 2	8.05 ppm	150 mL
No. 3	12.08 ppm	150 mL
No. 4	16.11 ppm	150 mL
No. 5	20.13 ppm	150 mL

TABLA 1. CONCENTRACIONES DE MALATHION

Erlenmeyer	Concentración	Volumen final
No. 1	4.67 ppm	150 mL
No. 2	9.33 ppm	150 mL
No. 3	14.00 ppm	150 mL
No. 4	18.67 ppm	150 mL
No. 5	23.33 ppm	150 mL

TABLA 2. CONCENTRACIONES DE THIODAN

Estas concentraciones se determinaron después de realizar varios ensayos en el cromatógrafo de gases, comprobando experimentalmente que era más fácil analizar concentraciones bajas porque se reducía el número de diluciones, además de que eran similares a las encontradas en los cultivo de flores.

- Los cinco erlenmeyers con el material adsorbente y las concentraciones crecientes del pesticida se agitaron durante una hora y se dejaron en reposo durante otra, para luego filtrarse mediante una bomba de vacío, utilizando un filtro microporo de 45 mm.

El tiempo total de contacto entre los pesticidas y los materiales adsorbentes en el laboratorio fué de dos horas para todos los ensayos, con la finalidad de que en los cultivos de flores también se hiciera lo mismo. Al manejar tiempos de contacto bajos se generan menores costos en las estructuras para tratamiento de estas aguas.

- Una vez filtradas las muestras, se pasaron por las columnas de extracción en el extractor de fase sólida, de la siguiente forma:

El equipo extractor de fase sólida se conectó a una válvula del acueducto para generar vacío, se le calibró el manómetro incorporado, de tal manera que el flujo de succión estuviera entre 30 y 40 ml/min.

Se prepararon los cartuchos C-18 del extractor, para cada uno de los pesticidas de acuerdo con la metodología empleada en la cromatografía de gases y se procedió a vertir las muestras en las columnas de extracción. Una vez que las muestras pasaron por los cartuchos, se inició la elución de los pesticidas, con los solventes adecuados para cada uno. (Ver figura 2).

Las muestras eluidas de Malathion y Thiodan, se inyectaron una a una en el cromatógrafo de gases, para establecer como se había modificado la concentración inicial de los mismos. Cada muestra se inyectó tres o cuatro veces, con el fin de tener un mayor número de datos al aplicar el método estadístico.

Cada concentración experimental tuvo finalmente 8 lecturas con cada uno de los materiales adsorbentes. O sea 160 datos por cada pesticida, que en total arrojaron 320 datos, que garantizan la reproducibilidad de los experimentos.

Antes de inyectar las muestras al cromatógrafo, se realizaron curvas de calibración empleando los estándares certificados de cada uno de los pesticidas, y con el método de los mínimos cuadrados - regresión lineal, se ajustaron a los datos obtenidos experimentalmente.

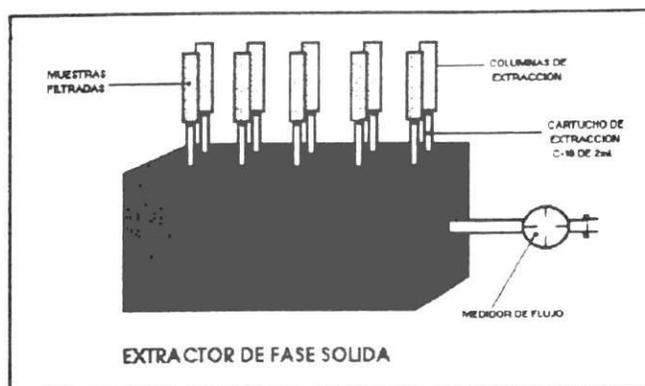


Figura 2. Elución de los pesticidas en el extractor de fase sólida.

- Los cromatogramas obtenidos fueron debidamente analizados para construir con ellos las Isotermas de Adsorción para cada uno de los materiales estudiados.

Las áreas arrojadas en los cromatogramas fueron convertidas a concentraciones finales de los pesticidas, mediante las curvas de calibración previamente halladas.

Obtenidas las concentraciones finales (C_f) de los cromatogramas y con los datos de

concentración inicial (C_i), se procedió a encontrar los parámetros C_{ads} , x/m , y $C_f/(x/m)$, para construir las Isotermas de Langmuir.

Las tablas se llenaron de la siguiente forma:

En la primera casilla se colocó la concentración inicial, C_i , conocida. En la casilla siguiente la concentración final, C_f , obtenida de los cromatogramas. A continuación el término C_{ads} , correspondiente a la diferencia entre C_i y C_f . En la cuarta casilla se colocó x/m , que proviene de la operación:

Material adsorbente pesado = 20 g

Volumen de muestra = 150 ml

$x/m = x/20$, Cantidad de pesticida adsorbido en mg de pesticida por g de adsorbente.

$x = 0.150 \cdot C_{ads}$, Cantidad de pesticida adsorbido en mg.

$$x/m = \frac{0.150 \text{ L}}{20 \text{ g}} \times C_{ads}$$

$$x/m = 0.0075 \times C_{ads}$$

En la última casilla de la tabla va el término $C_f/(x/m)$, que se obtiene dividiendo la concentración final hallada en el laboratorio, por x/m .

A los datos obtenidos experimentalmente en el laboratorio se les aplicó el modelo de los mínimos cuadrados -regresión lineal, para ajustarlos a una línea recta, mediante la ayuda de un programa estadístico computarizado. Para ello se relacionó $C_f/(x/m)$ con C , y de esta recta se obtuvo b y K , empleando la ecuación (10) de Langmuir.

Este método estadístico tiene una confiabilidad del 95 %, es decir que existe un 95 % de probabilidad de que estos resultados vuelvan a reproducirse.

Los ensayos se realizaron a la temperatura ambiente del laboratorio, que se mantuvo constante durante el período de experimentación, como lo exige el modelo.

7. Obtenidas las Isotermas para cada uno de los pesticidas con los diferentes materiales, y con ellas los valores de b y K, se realizó un análisis comparativo, con el fin de diseñar el tratamiento más adecuado para las aguas residuales provenientes de los tanques de mezclas y del lavado de los equipos utilizados en la aspersión en los cultivos de flores.

2.3 DETERMINACION CROMATOGRAFICA

Las determinaciones de las concentraciones finales de los pesticidas se llevaron a cabo en un cromatógrafo de gases marca Perkin Elmer modelo Sigma 300.

La cantidad de pesticida adsorbido se determinó por la diferencia entre la concentración inicial de las muestras antes de la adsorción y la concentración del pesticida residual en el agua después del contacto de las muestras con cada uno de los materiales adsorbentes, es decir después de la adsorción.

2.3.1 Condiciones cromatográficas para el análisis.

Las condiciones cromatográficas que dieron los mejores resultados (cromatogramas con picos más angostos y simétricos), se establecieron experimentalmente, obteniéndose los valores siguientes:

2.3.1.1 Para el Malathion:

COLUMNA: 4% SE-30 / 6% QF-1 en VARAPORT 30 70/80
TEMPERATURA DE LA COLUMNA: 190 °C
TEMPERATURA DEL INYECTOR: 220 °C
TEMPERATURA DEL DETECTOR: 300 °C
GAS DE ARRASTRE: Nitrógeno, flujo 60 ml/minuto.
DETECTOR: NPD
TEMPERATURA DE LA ESFERA: 430 °C

2.3.1.2 Para el Thiodan:

COLUMNA: 3% OV-17
TEMPERATURA DE LA COLUMNA: 210 °C
TEMPERATURA DEL DETECTOR: 390 °C
TEMPERATURA DEL INYECTOR: 250 °C
GAS DE ARRASTRE: Nitrógeno, flujo 65 ml/minuto.
DETECTOR: Captura de electrones.

2.3.2 Acondicionamiento del cartucho y extracción del Pesticida:

Como se indicó en el procedimiento de adsorción, los cartuchos C-18 se acondicionaron antes de recibir cada una de las muestras, de acuerdo con la metodología empleada en cromatografía de gases.

2.3.2.1 Metodología para los organofosforados

Se hizo pasar por el cartucho C-18, 2 ml de Metanol seguidos por 2 ml de agua grado HPLC. Sin dejar secar el cartucho se pasaron los 150 ml de la solución de agua con Malathion no adsorbido, a un flujo de 30 - 40 ml/min. Posteriormente se secó bien el cartucho con una corriente de Nitrógeno gaseoso durante cinco minutos.

Para eluir el Malathion del cartucho se agregó a éste 2 ml de Acetato de Etilo seguido de 2 ml de Eter de Petróleo, el volumen obtenido se completó con Hexano a 50 ml.

2.3.2.2 Metodología Para Los Organoclorados

Se hicieron pasar por el cartucho C-18, 2ml de Acetato de Etilo, dos veces, seguidos por 2ml de Metanol y 2 ml de agua grado HPLC. Sin dejar secar el cartucho se pasaron los 150 ml de muestra que contenía el Endosulfan no adsorbido, a un flujo de 30-40 ml/min. Se secó luego el cartucho con una corriente de nitrógeno gaseoso durante cinco minutos.

Para la elución del Thiodan o Endosulfan del cartucho C-18, se agregó 1 ml de acetato de Etilo y el volumen obtenido se completó con Hexano a 50 ml.

2.3.3 Estándares para el análisis cromatográfico

2.3.3.1 Para el Malathion

Los rangos dinámicos de detección se hallaron experimentalmente. Para el detector NPD, el de mayor concentración fué el de 0.484 mg/l. Con estos rangos se construyeron las curvas de calibración, antes de iniciar los experimentos .

2.3.3.2 Para el Thiodan

Los rangos de detección que se hallaron experimentalmente, estuvieron en el rango lineal del detector de captura de electrones, siendo el de mayor concentración para el α - Endosulfan el de 1.0 mg/l y para el β -Endosulfan el de 0.21 mg/l.

En este caso se realizaron dos curvas de calibración simultáneas, una para el α - Endosulfan y otra para el β - Endosulfan.

2.2.4 Cuantificación del Pesticida Residual:

Para hallar el pesticida residual (la fracción de pesticida que no fue adsorbida por el material adsorbente), en las muestras de agua se realizó la siguiente operación para cada uno de los pesticidas:

2.2.4.1 Para el Malathion

Las muestras se diluyeron hasta que el Malathion residual tuviera un área en el cromatograma menor o igual al área del estándar de mayor concentración.

2.2.4.2 Para el Thiodan

Las muestras se diluyeron hasta que las áreas del α y β Endosulfan residual, fueran menores o iguales al estándar de mayor concentración.

La evaluación de la adsorción del Thiodan o Endosulfan se hizo sumando las concentraciones iniciales del α y β Endosulfan y restando la suma de las concentraciones del α y β Endosulfan residual.

2.2.5 Porcentaje de Recuperabilidad

Para determinar la cantidad de pesticida que queda retenido en el cartucho de extracción C-18, después de la elución, se prepararon soluciones acuosas con concentraciones conocidas de cada uno de los pesticidas.

2.2.5.1 Porcentaje de Recuperabilidad del Malathion:

Se prepararon 8 soluciones acuosas, 4 con una concentración de 4.03 mg/l y 4 con una concentración de 8.05 mg/l.

Se usaron estas dos concentraciones porque eran las menores y porque la concentración del Malathion en el agua después de la adsorción con los cuatro adsorbentes nunca fue mayor de 8.05 mg/l.

CONCENTRAC.	Nº DE OBSERVAC.	PROMEDIO % RECUP.	DESVIACION ESTANDAR
4.03 mg/l	4	87.7	0.57
8.05 mg/l	4	82.2	0.88

TABLA 3. RECUPERABILIDAD DEL MALATHION. PROMEDIO: 85.0 mg/l

Este valor indica que un 15% del pesticida queda retenido en el cartucho C-18 y por lo tanto la concentración final del Malathion debe ser para cada uno de los casos, corregida dividiendo por 0.85, el valor obtenido experimentalmente en los cromatogramas.

2.2.5.2 Porcentaje de Recuperabilidad del Thiodan

Se prepararon 12 soluciones acuosas, 4 de ellas con una concentración de 23.33 mg/l, 4 con 14,00 mg/l y 4 con 4.67 mg/l.

CONCENTRAC.	Nº DE OBSERVAC.	PROMEDIO % RECUP.	DESVIACION ESTANDAR
23.33 mg/l	4	70.6	3.8
14.00 mg/l	4	73.8	3.0
4.67 mg/l	4	76.8	2.6

TABLA 4. RECUPERABILIDAD DEL THIODAN. PROMEDIO: 73.7 mg/l

Este valor indica que un 26.3% del pesticida queda retenido en el cartucho C-18 y por lo tanto la concentración final del Thiodan debe ser para cada uno de los casos, corregida dividiendo por 0.74, el valor obtenido experimentalmente en los cromatogramas.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1 ANALISIS DE LAS ISOTERMAS DE ADSORCION

Con los datos obtenidos en el laboratorio se elaboraron las tablas para cada uno de los materiales con los dos pesticidas. En ellas aparecen: la concentración inicial de cada pesticida C_i , la concentración final después de estar en contacto con el material adsorbente C_f , la concentración adsorbida C_{ads} , la adsorción del pesticida por unidad de peso del material adsorbente x/m , y el valor de $C_f/(x/m)$.

Con los valores de x/m y de C_f , se construyeron las **Isotermas de adsorción**.

Con los datos de $C_f/(x/m)$ y C_f se elaboraron las Isotermas Linealizadas de Langmuir para cada uno de los materiales con cada pesticida.

En las Isotermas Linealizadas de Langmuir se hallaron los parámetros b y K , que permiten conocer la capacidad máxima de adsorción de cada material y la energía de adsorción respectivamente.

Las isotermas de Langmuir con sus respectivas isotermas linealizadas, fueron analizadas y comparadas entre sí, de acuerdo con lo encontrado en la revisión bibliográfica.

En todos los casos los procesos de adsorción que tuvieron lugar, se ajustaron al modelo de Langmuir. Se observó además una alta afinidad de los distintos materiales por ambos pesticidas y se comprobó por medio del modelo propuesto, que el mármol y el carbón vegetal presentaron para ambos pesticidas, los valores más altos de capacidad y energía de adsorción.

A manera de ejemplo se ilustran en las figuras 3, 4, 5 y 6 los procesos de adsorción ocurridos entre el carbón vegetal y los dos pesticidas analizados:

La figura 3, corresponde a una isoterma tipo L, en la que la pendiente se incrementa moderadamente con la concentración del malathion, lo que indica que existe una alta afinidad de las partículas del carbón vegetal por el pesticida organofosforado.

En la figura 4 se observa que el proceso de adsorción entre el carbón vegetal y el malathion se ajusta al modelo propuesto por Langmuir. El valor del coeficiente de correlación (r) es alto y los valores de b y de K indican que 1 gramo de carbón vegetal adsorbe como máximo 0.165 miligramos de malathion con una energía de adsorción de 102.5.

En las figuras 5 y 6 se observan las isotermas de adsorción del carbón vegetal y el thiodan, las cuales guardan similitud con las anteriores. Existe también una gran afinidad de este material por el thiodan. En este caso el valor de (r) es alto y los valores de b y K indican que cada gramo de carbón vegetal adsorbe 0.19 mg de thiodan con una alta energía de adsorción de 43.6.

En el caso de la adsorción del Malathion y el Thiodan por el ladrillo y el Andisol, el proceso de adsorción estuvo estrechamente ligado a la concentración de los pesticidas, mientras que el carbón vegetal y el mármol adsorbieron éstos independientemente de su concentración. Se observó también que los materiales analizados presentaron porcentajes promedio de adsorción por encima del 80% siendo el carbón vegetal y el mármol los materiales que adsorbieron casi el 100% de ambos pesticidas.

Los resultados de b y de K para cada uno de los materiales se observan en las tablas 5 y 6.

PESTICIDA: Malathion

MATERIAL	VALOR DE b (mg/g)	VALOR DE K
LADRILLO	0.111	1.90
CARBON VEGETAL	0.165	102.5
MARMOL	0.13	258.00
ANDISOL	0.10	17.7

TABLA 5. VALORES DE b Y K PARA CADA MATERIAL ADSORBENTE, CON EL MALATHION COMO ADSORBATO.

GRAFICO 3. ISOTERMA DE ADSORCION
MALATHION Vs CARBON VEGETAL

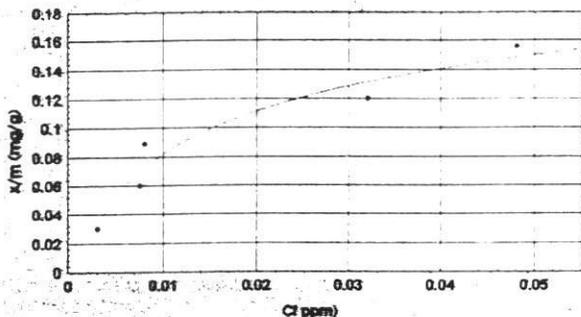


FIGURA 3. ISOTERMA DE LANGMUIR. CARBON VEGETAL Vs MALATHION

GRAFICO 5. ISOTERMA DE ADSORCION
THIODAN Vs CARBON VEGETAL

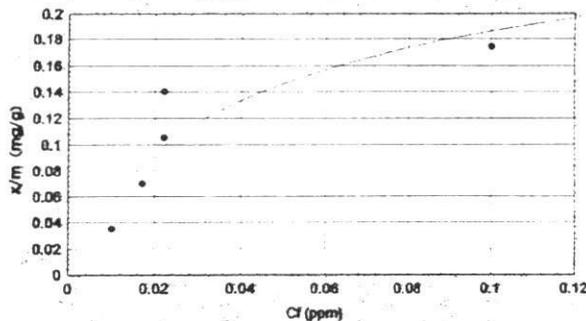


FIGURA 5. ISOTERMA DE ADSORCION. CARBON VEGETAL Vs THIODAN.

GRAFICO 4. ISOTERMA DE ADSORCION (LINEALIZADA)
MALATHION Vs CARBON VEGETAL

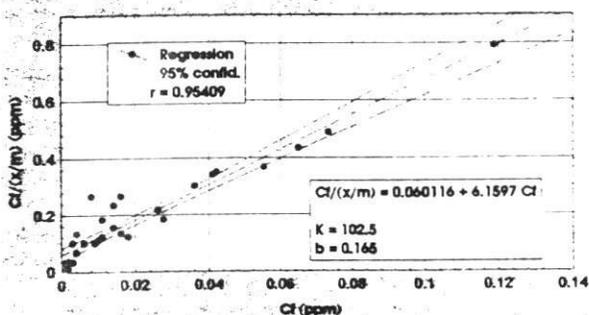


FIGURA 6. ISOTERMA DE ADSORCION LINEALIZADA. CARBON VEGETAL Vs THIODAN

GRAFICO 6. ISOTERMA DE ADSORCION (LINEALIZADA)
THIODAN Vs CARBON VEGETAL

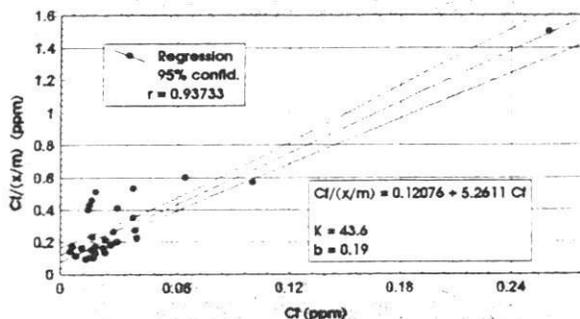


FIGURA 4. ISOTERMA LINEALIZADA DE LANGMUIR.
CARBON VEGETAL Vs MALATHION.

MATERIAL	VALOR DE b (mg/g)	VALOR DE K
LADRILLO	0.34	0.35
CARBON VEGETAL	0.19	43.60
MARMOL	0.105	76.1
ANDISOL	0.190	1.73

TABLA 6. VALORES DE b Y K PARA CADA MATERIAL ADSORBENTE, CON EL THIODAN COMO ADSORBATO

b está dado en: $\frac{\text{mg del pesticida}}{\text{g del adsorbente}}$

K sin unidades

De acuerdo con los resultados anteriores, un gramo de carbón vegetal es capaz de adsorber 0.17 mg de malathion, seguido por el mármol que adsorbe 0.13 mg. El ladrillo y el suelo Andisol adsorben cantidades similares.

En cuanto al thiodan, el mayor valor de b lo tiene el ladrillo. Un gramo de este material, adsorbe 0.34 mg del pesticida. En segundo lugar se encuentran el carbón vegetal y el Andisol. Un gramo de estos materiales adsorbe 0.19 mg del pesticida. Por último un gramo de mármol adsorbe 0.11 mg de thiodan.

El objetivo de este trabajo era encontrar materiales que adsorbieran más cantidad de estos pesticidas con la mayor energía de adsorción.

Es así como el mármol es el material que para ambos pesticidas presenta la mayor energía de adsorción: 258 para el malathion y 76.1 para el thiodan. Lo sigue el carbón vegetal con 102.5 para el malathion y 43.6 para el thiodan. En tercer lugar se ubica el suelo Andisol con una energía de adsorción de 17.7 para el malathion y 1.73 para el

thiodan y por último se encuentra el ladrillo con 1.90 para el malathion y 0.35 para el thiodan.

4. CONCLUSIONES

De acuerdo con los resultados anteriores se puede concluir que todos los materiales estudiados presentan capacidad y energía de adsorción para retener los pesticidas Malathion y Thiodan.

El carbón vegetal y el mármol presentan los valores más altos de b y de K . El horizonte Ap del suelo Andisol se comportó de acuerdo con lo encontrado en la revisión bibliográfica, su gran contenido de materia orgánica favoreció el proceso de adsorción de ambos pesticidas.

De acuerdo con la literatura analizada la capacidad de adsorción de las arcillas depende fundamentalmente del tipo y de su mineralogía. La capacidad de adsorción del ladrillo, proveniente de la cocción de arcillas, es similar a la de los otros materiales, cuando se trata del malathion y la mayor cuando se trata del thiodan, pero su energía de adsorción para ambos pesticidas es la más baja del grupo. Es posible que la cocción de las arcillas para la fabricación del ladrillo, disminuya el valor de K , sumado al hecho de que las arcillas del Valle del Aburrá son de baja calidad.

La metodología es eficaz para elegir entre varios materiales adsorbentes los que presenten mayor capacidad de adsorción (b), con la mayor energía de adsorción (K), para construir sistemas que remuevan los pesticidas de las aguas residuales de origen agrícola.

Las aguas residuales provenientes del lavado de los tanques de mezclas de los pesticidas, y de los equipos e implementos para la aspersion en los cultivos de flores, pueden ser tratadas mediante la adsorción con estos cuatro materiales, para remover de ellas Malathion y Thiodan a muy bajo costo.

Utilizando los resultados obtenidos en el presente trabajo, es posible construir sistemas apropiados

para la remoción de pesticidas organofosforados como el Malathion y organoclorados como el Thiodan, de las aguas residuales de los cultivos de flores del Oriente Antioqueño.

Aunque se presenta un esquema muy general de como podrían ser estos sistemas, los resultados pueden servir para realizar múltiples combinaciones que permitan obtener efluentes libres de los contaminantes estudiados.

Como las condiciones de cada cultivo de flores son diferentes, el primer paso es analizar las aguas residuales para detectar la concentración de pesticidas organoclorados y organofosforados. Se recomienda que en cada cultivo se realice un estudio preliminar de las aguas residuales provenientes del tanque de mezclas y del tanque que almacena las aguas del lavado de los implementos de aspersion, con el fin de diseñar un sistema apropiado para la remoción de los pesticidas estudiados.

Obtenidos los resultados de las concentraciones de los pesticidas y con los valores de la energía y la capacidad de la adsorción de estos materiales, hallados en el presente trabajo, se procede en segundo lugar definir el sistema de tratamiento, que puede estar conformado por uno o varios materiales, dispuestos en una cama como las utilizadas en estos cultivos, o en un sistema de tanques funcionando por gravedad.

Si se desea un sistema mixto las cantidades se pueden combinar de acuerdo con la facilidad para obtener los diferentes materiales.

Se sugiere el sistema mixto de la siguiente figura para remover de las aguas residuales de los cultivos de flores los pesticidas mencionados, en función de la capacidad de adsorción y de la energía involucrada en el proceso:

Si el sistema es una cama como las utilizadas en los cultivos, se recomienda el siguiente orden de los lechos o capas de materiales adsorbentes. (Aunque no necesariamente deban estar todos los materiales).

Capa de fondo: Mármol
Segunda capa: Carbón Vegetal
Tercera Capa: Arcilla Cocida (ladrillo).
Cuarta capa: Horizonte Ap de un Andisol.

En este caso al final de la estructura debe ir un pequeño tanque de monitoreo del efluente. Los datos de concentración de los pesticidas

5. BIBLIOGRAFIA

ADEL M, Elprince And Garrison Sposito, Thermodynamic Derivation of Equations of the Langmuir Type for Ion Equilibria in Soil, Soil Sci, Soc, Am, J., Vol 45, 1985, pág 277-278.

AVERY, H,E- D,J, Shaw, Cálculos Superiores en Química Física. 1974. España, pág. 124-129.

BLUME, HP, Brummer, G, Predicting the Behaviour of Crop Protection Chemical in Soils Using Simple Fields Methods, Landwirtschaftliche-Forschung. 1987, 40: 1, 41-50, 38 ref.

BOESTEN, -JJTI, Pas, - LJT- Van der, Modeling Adsorption/Desorption Kinetics of Pesticides in a Soil Suspension, Soil -Science. 1988, 146, 4, 221-223, 27 ref, 7fig, 3 tab.

COLE y Otros, 1953, Fried y Shapiro, 1956, Olsen y Watanabe, 1957, Rennie y McKercher, 1959, Weir y Soper, 1962, Gunary, 1970, Syers y otros, 1973, Holford y otros, 1974, Shuman, 1976, Griffin y Au, 1977, Harter y Baker, 1977.

FARM Chemicals Handbook, Willoughby, Ohio, 1983.

GASTON, Pons Muzo, Fisicoquímica Curso Básico para Profesionales Científicas, 2da Edición, 1993, Lima Perú. Pág 473-479.

GARRISON, Sposito, Derivation the Langmuir Equation for Ion Exchange Reaction in Soil. Soil Sci, Soc, Am, J, Vol 43, 1979, pág 197-198.

GREENLAND, D, J-Hayes, M.H.B, (De). The Chemistry of Soil Process. 1981.

organoclorados y organofosforados en dicho efluente, determinarán la renovación de los materiales adsorbentes.

La figura 7 muestra el sistema.

También se pueden utilizar tanques que funcionen por gravedad, como lo indica la figura 8.

GRIFFIN y Au, 1977, Harter y Beker, 1977, 1978, Veith y Sposito, 1977, Holford, 1978, Sposito 1979.

I.C.R. Holford, Comments and Letters to the Editor, Soil Adsorption Phenomena and the Langmuir Equation, Soil, Sci, Soc. Am, J., Vol 42, 19778, pág 986-987.

KAWAMOTO, - K, Urano, K, Chemosphere. 1989, 19: 8-9, 1223-1231, 18 ref. OS Soil-and Fertilizers 1990 053-12389, OE Review-of-Agricultural-Entomology 1991, 079-05215.

METCALF and Eddy, Tratamiento, Evacuación y Reutilización de Aguas Residuales, 2 da Ed. 1985, Barcelona, pág 92, 303-311.

MOREALE, A, and R. Vand Bladel, Sorption Behaviour Of p-Chloroaniline Residue in Soils. Pág. 131-140, Department of Soils Science, Catholic University of Louvain, Louvain-La Neuve, Bélgica. 1986.

ROMERA- Taboada, E, Guillen- Alfaro, -JA, Sanchez-Rasero, - F, Dios- Cancela, - G. Methodological Aspects of the Study of Pesticides Behaviour in Soils, INRA Versailles, Jun 16-17, 1988, 179-184, 9 ref. Versailles, France, Institut National de La Recherche Agronomique.

ROYAL Society of Chemistry, Thomas Graham House, Inglaterra. The Agrochemicals Handbook, Junio de 1990.

SHROEDER, Edward D. Water And Wastewater Treatment, 1977 Mc. Graw Hill.

SOIL Adsorption of 2,4-D as Affected by the Clay Mineralogy, Toxicol- Environ- Chem. London: Gordon and Breach Science Publishers, 1991, V 31/32 pág 69-77.

SORPTION of Glyphosate Herbicide on Soil and Clay. Miles, CJ, Moye, -HA. OW Weed-Abstracts, 1987, 036-01968.

SPOSITO, G. The Chemistry of Soils. Oxford University Press. 1989.

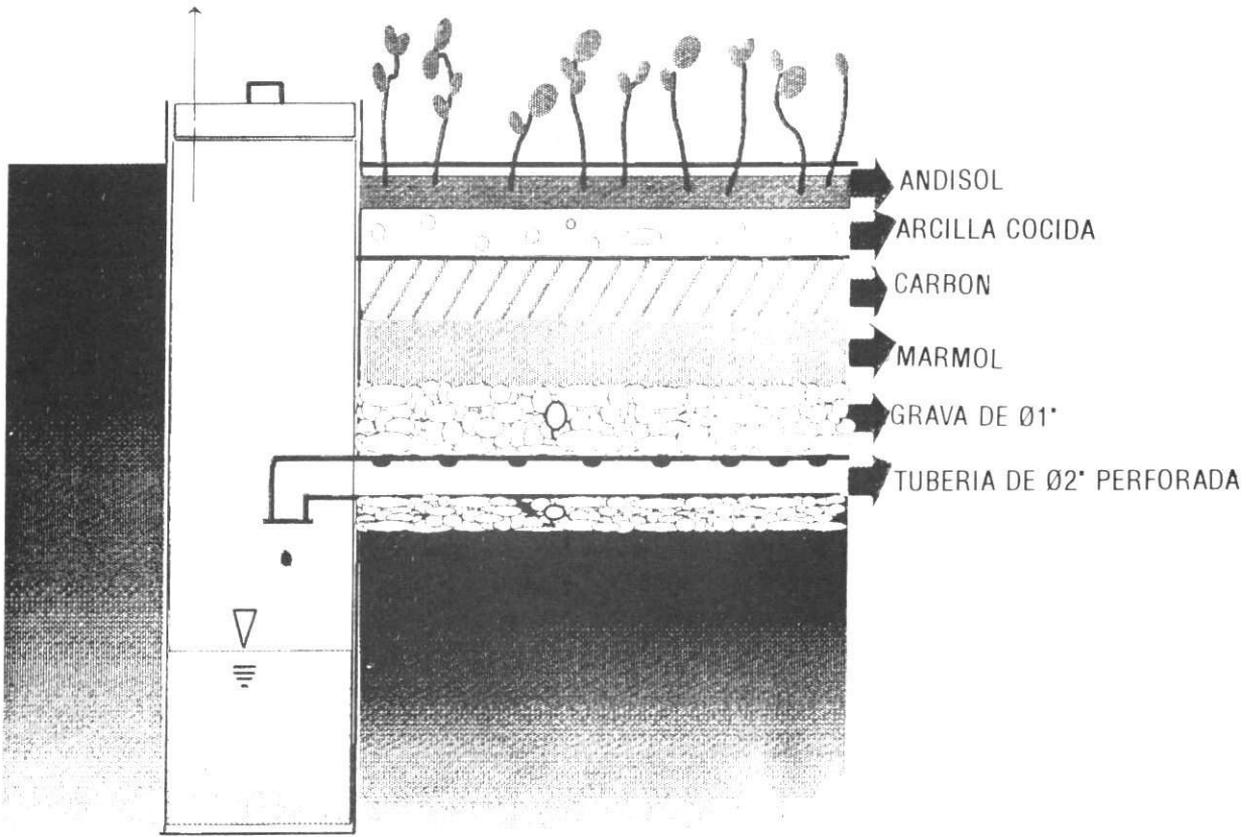
STUDIES on the Transport and Descomposition Behaviour of Selected Plant Protection Chemicals in the Subsoil. OS Soil and Fertilizers 1989 052-10424, OW Weed-Abstracts, 1989 038-03628.

WU, Tc, Wangs, Ys, Chen, YI, Department of Enviromental Science, Tjen Pharamaceutical College, Pintgtung, Taiwan. Journal-of-Pesticide-Science, 1989, 14: 4. 437-442, 4 ref.

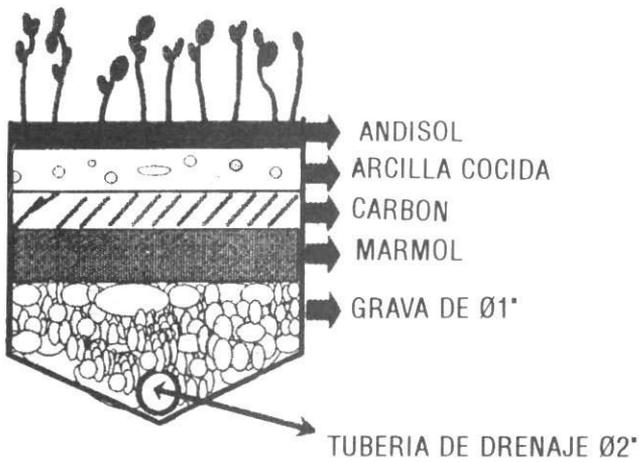
YAMAOKA, -K, Thohjgamori, - M, Tsujino, Y, Nakagawa, M, Ishida, -M, Adsorption and esorption of DIP, the Herbicidal Entity of Pyrazolate, by Soils and Vertical Mobility of Pyrazolate and DIP in paddy fields. Journal of Pesticide Science. 1988, 13: 2, 261-268, 18 ref.

CAMA DE LECHOS MIXTOS PARA ADSORCION DE MALATHION Y THIODAN

POZO DE MONITOREO



CORTE LONGITUDINAL



CORTE TRANSVERSAL

FIGURA 7

TANQUES DE LECHOS MIXTOS FUNCIONADO POR GRAVEDAD

Viene de
tanque de
homogenización

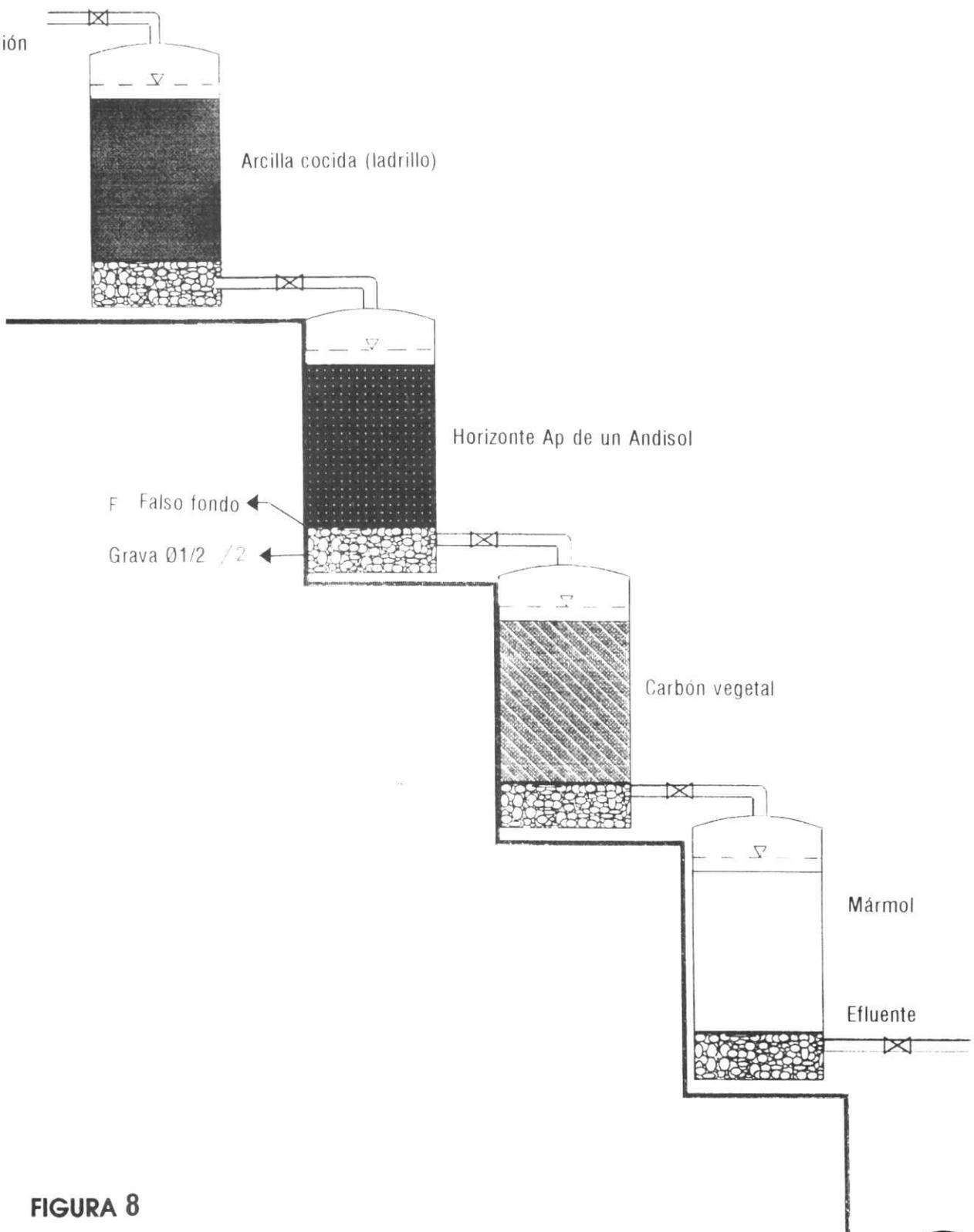


FIGURA 8