

UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA



TESIS DOCTORAL

**PROCESOS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE
PESTICIDAS ORGANOCLO RADOSEN
QUITINA EN AGUA DE MAR. EFECTO DE LAS
VARIABLES FISICOQUÍMICAS DEL MEDIO**

JUANA MAGDALENA SANTANA CASIANO

Las Palmas de Gran Canaria, Diciembre de 1991

UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA

FACULTAD DE CIENCIAS DEL MAR

DEPARTAMENTO DE QUIMICA

**PROCESOS DE ADSORCION-DESORCION DE
PESTICIDAS ORGANOCOLORADOS EN QUITINA EN AGUA DE MAR.
EFECTO DE LAS VARIABLES FISICOQUIMICAS DEL MEDIO**

**MEMORIA PRESENTADA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
EN CIENCIAS DEL MAR**

JUANA MAGDALENA SANTANA CASIANO

DICIEMBRE, 1991

**Memoria que presenta la Lcda. Juana
Magdalena Santana Casiano para optar al
Grado de Doctor en Ciencias del Mar.**

Las Palmas de G.C., Diciembre de 1991



Universidad de Las Palmas de Gran Canaria

DEPARTAMENTO DE QUIMICA

**MELCHOR GONZALEZ DAVILA, PROFESOR TITULAR DE UNIVERSIDAD
Y JESUS PEREZ PEÑA, CATEDRATICO DE UNIVERSIDAD Y DIRECTOR
DEL DEPARTAMENTO DE QUIMICA DE LA UNIVERSIDAD DE LAS
PALMAS DE GRAN CANARIA**

CERTIFICAN: Que la presente Memoria titulada "Procesos de Adsorción-Desorción de Pesticidas Organoclorados en Quitina en Agua de Mar. Efecto de las Variables Físicoquímicas del Medio" que presenta la Lcda. Dña. Juana Magdalena Santana Casiano para optar al grado de Doctor en Ciencias del Mar por esta Universidad, ha sido realizada bajo nuestra dirección en los laboratorios de la Sección de Química Física del Departamento de Química.

Y para que así conste firmamos el presente certificado en Las Palmas de Gran Canaria, a 4 de Octubre de mil novecientos noventa y uno.



Universidad de Las Palmas de Gran Canaria

DEPARTAMENTO DE QUIMICA

**JESUS PEREZ PEÑA, CATEDRATICO DE UNIVERSIDAD Y DIRECTOR DEL
DEPARTAMENTO DE QUIMICA DE LA UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE
GRAN CANARIA**

CERTIFICO: Que la presente Memoria titulada "Procesos de Adsorción-Desorción de Pesticidas Organoclorados en Quitina en Agua de Mar. Efecto de las Variables Fisicoquímicas del Medio" que presenta la Lcda. Dña. Juana Magdalena Santana Casiano para optar al grado de Doctor en Ciencias del Mar por esta Universidad, ha sido realizada en los laboratorios de la Sección de Química Física del Departamento de Química, y autorizo con esta fecha su presentación según acuerdo por unanimidad del Consejo de Departamento celebrado el día 17 de Octubre de 1991.

Y para que así conste firmo el presente certificado en Las Palmas de Gran Canaria, a 4 de Octubre de mil novecientos noventa y uno.



A mis padres y a Raquel.

A Melchor.

Este trabajo ha sido realizado en los laboratorios del Departamento de Química, Sección de Química Física en la Facultad de Ciencias del Mar, bajo la dirección de los Doctores D. Melchor González Dávila y D. Jesús Pérez Peña cuya continua orientación científica y perseverante estímulo personal ha hecho posible el emprendimiento y logro del mismo.

Quiero expresar asimismo mi más sincero agradecimiento:

- Al Prof. Dr. D. Frank J. Millero, por sus innumerables enseñanzas científicas y humanas a lo largo de la estancia de seis meses en el Departamento de Química Física Marina del Rosenstiel School of Marine and Atmospheric Science de la Universidad de Miami, quien me introdujo en el estudio de los procesos de adsorción y desorción de elementos traza en el medio marino. Con él, mi reconocimiento y gratitud al Dpto. de Química Física Marina de la Universidad de Miami.

- A Melchor, por tu apoyo y tu ánimo en todo momento, por tu gran entusiasmo y dedicación y porque, en definitiva, esta Tesis también es tuya.

- Al Departamento de Química Orgánica de la Universidad de La Laguna y en particular al Dr. Antonio Palenzuela, por la ayuda prestada determinando algunas propiedades de los pesticidas estudiados.

De igual manera, quiero mostrar mi gratitud al Ministerio de Educación y Ciencia por la concesión de una beca de Formación del Personal Investigador en la convocatoria de 1989, a la Fundación Universitaria de Las Palmas de Gran Canaria por la concesión de una beca para la realización de esta Tesis Doctoral y a la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria por la ayuda de desplazamiento concedida para la estancia en la Universidad de Miami. Asimismo mi gratitud a la Comunidad Autónoma de Canarias por la concesión de bolsas de viaje para la asistencia a Congresos en los que se han presentado parte de los resultados de esta Tesis Doctoral.

INDICE GENERAL

I.- INTRODUCCION	1
I.A.- INTRODUCCION A LOS PROCESOS DE ADSORCION DE COMPUESTOS ORGANICOS HIDROFOBICOS (COH)	2
I.B.- LOS PESTICIDAS ORGANOCLORADOS COMO MODELO DE COMPUESTOS ORGANICOS HIDROFOBICOS	14
I.C.- QUITINA	24
I.D.- OBJETIVOS	28
I.E.- ORGANIZACION DE ESTA MEMORIA	32
II.- PARTE EXPERIMENTAL	34
II.A.- REACTIVOS	35
- QUITINA	35
- PESTICIDAS	41
- AGUA DE MAR	41
II.B.- METODOS EXPERIMENTALES	42
- PREPARACION DEL MATERIAL DE TRABAJO	42
- DETERMINACION DE PESTICIDAS	43
- ESTUDIOS DE ADSORCION Y DE DESORCION	44
- CINETICA DE ADSORCION-DESORCION	45
- EFECTOS DE LA VARIACION DE PARAMETROS FISICOQUIMICOS	48
III.- RESULTADOS	50
III.A.- LINDANO	51
III.A.1.- CINETICA DE ADSORCION-DESORCION	51
III.A.2.- EFECTO DE LA CONCENTRACION. ISOTERMAS	53
a) INTRODUCCION	55
Isotermas lineales	55
Isotermas no lineales	57
b) ISOTERMAS DE ADSORCION	59
c) ISOTERMAS DE DESORCION	63
d) DESORCIONES CONSECUTIVAS	69

III.A.3.- EFECTO DE LA TEMPERATURA	76
III.A.4.- EFECTO DEL pH	82
III.A.5.- EFECTO DE LA SALINIDAD	85
III.B.- DIELDRIN	89
III.B.1.- CINETICA DE ADSORCION-DESORCION	91
III.B.2.- EFECTO DE LA CONCENTRACION	91
a) ISOTERMAS DE ADSORCION	91
b) ISOTERMAS DE DESORCION	95
c) DESORCIONES CONSECUTIVAS	97
d) EFECTO DEL TAMAÑO DE LAS PARTICULAS	99
III.B.3.- EFECTO DE LA TEMPERATURA	102
III.B.4.- EFECTO DEL pH	106
III.B.5.- EFECTO DE LA SALINIDAD	107
III.C.- ENDRIN	111
III.C.1.- CINETICA DE ADSORCION-DESORCION	113
III.C.2.- EFECTO DE LA CONCENTRACION	120
a) ISOTERMAS DE ADSORCION	120
b) ISOTERMAS DE DESORCION	121
c) DESORCIONES CONSECUTIVAS	125
d) EFECTO DEL TAMAÑO DE LAS PARTICULAS	129
III.C.3.- EFECTO DE LA TEMPERATURA	132
III.C.4.- EFECTO DEL pH	134
III.C.5.- EFECTO DE LA SALINIDAD	135
III.D.- HEPTACLOR EPOXIDO	139
III.D.1.- CINETICA DE ADSORCION-DESORCION	140
III.D.2.-EFECTO DE LA CONCENTRACION	140
a) ISOTERMAS DE ADSORCION	140
b) ISOTERMAS DE DESORCION	142
c) DESORCIONES CONSECUTIVAS	144
d) EFECTO DEL TAMAÑO DE LAS PARTICULAS	146
III.D.3.- EFECTO DE LA TEMPERATURA	148
III.D.4.- EFECTO DEL pH	148
III.D.5.- EFECTO DE LA SALINIDAD	149

IV.- MODELO	152
IV.A.- DESARROLLO DEL MODELO	154
IV.B.- COMPONENTES REVERSIBLES Y RESISTENTES PARA LA ADSORCION-DESORCION DE LINDANO	168
IV.B.1.- EFECTO DE LA CONCENTRACION DE QUITINA	168
IV.B.2.- EFECTO DE LA TEMPERATURA	179
IV.B.3.- EFECTO DE LA SALINIDAD	183
IV.C.- COMPONENTES REVERSIBLES Y RESISTENTES PARA LA ADSORCION-DESORCION DE DIELDRIN	187
IV.C.1.- EFECTO DE LA CONCENTRACION	188
IV.C.2.- EFECTO DE LA TEMPERATURA	193
IV.C.3.- EFECTO DE LA SALINIDAD	195
IV.D.- COMPONENTES REVERSIBLES Y RESISTENTES PARA LA ADSORCION-DESORCION DE ENDRIN	200
IV.D.1.- EFECTO DE LA CONCENTRACION	201
IV.D.2.- EFECTO DE LA TEMPERATURA	208
IV.D.3.- EFECTO DE LA SALINIDAD	209
V.- CONCLUSIONES	213
VI.- BIBLIOGRAFIA	222

I.- INTRODUCCION

I.- INTRODUCCION

I.A.- INTRODUCCION A LOS PROCESOS DE ADSORCION DE COMPUESTOS ORGANICOS HIDROFOBICOS (COH)

El crecimiento industrial y económico experimentado a partir de las últimas décadas, el rápido desarrollo de nuevas tecnologías y la manipulación y uso generalizado de productos industriales y agrícolas con especiales características, ha dado lugar a que el riesgo potencial de contaminación química del medio ambiente llegue a ser significativo y, como consecuencia de ello, a que a través de diversos niveles institucionales se desarrollen normativas tendentes a establecer mecanismos de prevención y control de la acción contaminante y a la evaluación de su impacto sobre el medio ambiente.

Como ejemplo de particular interés puede citarse el caso de ciertos hidrocarburos halogenados de gran aplicabilidad en diversos campos, como el DDT, aldrín, dieldrín, PCBs, PBBs y numerosos disolventes, cuyo especial comportamiento, que los significa como especies de alto índice de riesgo para la salud pública (se han descrito propiedades carcinogénicas, mutogénicas o teratogénicas), ha llevado consigo el dictado de gran cantidad de restricciones tanto en la manufacturación como en la venta y uso de tales compuestos. Sus tiempos de vida media relativamente altos, su capacidad de transferirse a través de las distintas interfases atmósfera-océano-sedimentos y la tendencia a acumularse en la cadena trófica alimentaria hace que sus efectos perduren mucho tiempo después de su aplicación y se manifiesten en zonas y ámbitos alejados de su incidencia original.

Por otro lado, la distribución de contaminantes en el mar esta influenciada por procesos de transferencia físicos, químicos y biológicos. Estos procesos pueden ser interaccionantes y, en orden a profundizar en los problemas de la contaminación y sus implicaciones en el medio ambiente marino será preciso abordar el conocimiento, lo más extenso posible, de los diferentes mecanismos de transferencia, no sólo entre los compartimentos ambientales macroscópicos sino también 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.

Un ejemplo de lo anteriormente expuesto, lo constituyen los mecanismos de interacción material particulado, sedimentos, organismos marinos/especies contaminantes, compuestos orgánicos, metales traza, que da lugar a que se desarrollen procesos de adsorción y de desorción en función de las propiedades y características del adsorbato, del adsorbente y del medio en el que se produce la interacción.

Los compuestos objeto de estudio son en general hidrofóbicos y de esta forma tienden a adsorberse en materiales sólidos suspendidos o depositados, estableciéndose una condición de equilibrio dinámico entre los estados disueltos y asociados a los sólidos. Como pequeñas concentraciones de ciertos pesticidas pueden ser tóxicas para los peces y para otras formas de vida acuática, el conocer la dinámica química de las interacciones pesticida-sedimento-agua se hace necesaria para llegar a un conocimiento real de sus posibles efectos. El proceso de adsorción lleva consigo una gran cantidad de fenómenos que pueden alterar la distribución de los contaminantes entre y dentro de las fases constituyentes e interfases de los sistemas subsuperficiales. Los intercambios de masa asociada con estos procesos ejercen su impacto en la velocidad, distribución y transporte de muchas sustancias inorgánicas y orgánicas. Los efectos pueden ser complejos dada la diversidad, magnitud y actividad de las especies químicas y de las fases e interfases que van a encontrarse presentes en los medios ambientes

contaminados. Cada combinación de soluto, fase disolvente, interfase, fase a partir de la que se produce la adsorción y conjunto de condiciones locales, da lugar a una única distribución de masas que puede ser estable o transitoria. El modelar tales sistemas para evaluar el riesgo o para evaluar las alternativas de descontaminación deben incluir la cuantificación de estos procesos de adsorción-desorción. Hay dos aspectos que tienen que ser cuantificados y modelados para las reacciones de adsorción-desorción en este contexto. Primero, la forma o carácter del equilibrio de distribución entre las fases acuosa y sólida hacia la que se dirige termodinámicamente un determinado soluto de interés, y segundo, la velocidad a la que se aproxima y alcanza tal distribución. Esta velocidad lleva consigo consideraciones distintas pero igualmente importantes que las termodinámicas y que generalmente determinan la trascendencia relativa de la adsorción respecto a otras reacciones y procesos de transporte que actúan conjuntamente en los medios ambientes subsuperficiales. La predicción del proceso de transporte y de la velocidad de desplazamiento del contaminante requerirá la caracterización y cuantificación tanto de los balances de energía como de los de velocidad asociados con los procesos de adsorción. Por consiguiente, este estudio debe incluir un conocimiento detallado de los parámetros que influyen sobre las velocidades y alcance de las reacciones. Es decir, se hace necesario una base general de observaciones empíricas y de un conjunto comprensivo de modelos descriptivos y predictivos en base a diversas representaciones mecanicistas del fenómeno de adsorción.


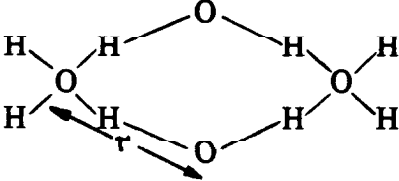
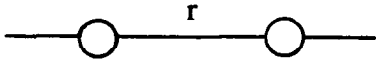
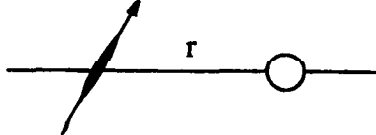
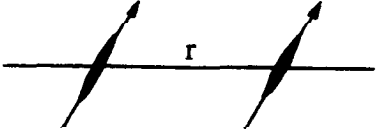
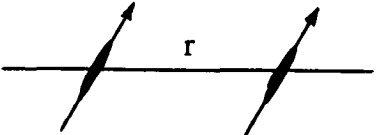
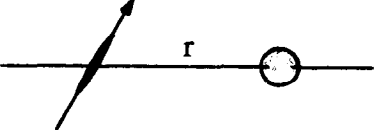
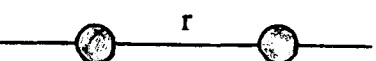
El término *adsorción* se introduce en el contexto de esta memoria para describir cualquier acumulación de sustancias disueltas en la superficie o poros de un sólido a través de fuerzas físicas o enlaces químicos. Los solutos que experimentan una adsorción se denominan generalmente adsorbatos, la fase sobre la que se produce la adsorción, el adsorbente, y la fase en la que se produce el proceso global de adsorción, la disolución o disolvente. La adsorción esta controlada, por una lado, por la incompatibilidad del soluto por la fase acuosa y por otro, por un conjunto de interacciones no específicas con la fase

orgánica. Existen varias fuerzas atractivas entre las moléculas del soluto y las moléculas de la superficie sólida o adsorbente teniendo todas ellas su origen en las interacciones electromagnéticas de los núcleos y electrones. Podemos distinguir tres categorías distintas de interacciones: físicas, químicas y electrostáticas de acuerdo con el tipo de fuerza atractiva que predomine. Algunos hechos significantes de estas diferentes interacciones y clases de adsorción se presentan de forma esquematizada en la Tabla I.

La adsorción física tiene lugar a través de fuerzas asociadas con interacciones entre los momentos dipolares del adsorbato y moléculas del adsorbente. Los momentos dipolares aparecen a partir de la separación de carga dentro de una molécula y pueden ser permanentes (moléculas polares) o inducidos. Las interacciones entre moléculas polares o entre moléculas polares y no polares, en la que los momentos dipolares serán de esta forma inducidos, representa un caso típico de adsorción física. En la mayor parte de los casos, tales interacciones son de corto alcance y la energía asociada disminuye inversamente con la sexta potencia de la distancia de separación de las moléculas que interaccionan. Hay casos, sin embargo, de interacciones de dipolo permanente de mayor rango, en las que la energía potencial está inversamente relacionada con la tercera potencia de la distancia entre las moléculas, por ejemplo, moléculas polares que estén orientadas de una forma específica (Hiemenz, 1986).

Otro tipo de adsorción física, bastante generalizada, está asociada con fuerzas atribuibles a momentos dipolares instantáneos o rápidamente fluctuantes, resultado del movimiento de los electrones en sus orbitales, las llamadas fuerzas de dispersión London (1930 a,b) que describen la existencia de momentos dipolares y cuadrupolares fluctuantes. Cuando una molécula de la disolución se aproxima a las moléculas superficiales de un adsorbente sólido, las distribuciones electrónicas interaccionan induciendo momentos

Tabla I.- Interacciones características asociadas con las diversas categorías de adsorción.

Categoría e Interacción	Representación de la Interacción	Rango de interacción
QUIMICA		
Covalente		Corto alcance
Enlace de Hidrógeno		Corto alcance
ELECTROSTATICA		
Ion-Ion		$1/r$
Ion-Dipolo		$1/r^2$
FISICA		
Dipolo-Dipolo (Culombica)		$1/r^3$
(Energía de Keesom)		$1/r^6$
Dipolo-Dipolo Inducido (Energía de Debye)		$1/r^6$
Dipolo Instantáneo-Dipolo Inducido (Energía de Dispersión de London)		$1/r^6$

dipolares y cuadrupolares adicionales, distorsionándose para adquirir un estado de energía óptimo. El resultado es una atracción neta debido a interacciones dipolo-dipolo, dipolo-cuadrupolo, cuadrupolo-cuadrupolo. La energía asociada con interacciones de este tipo, también disminuye con la sexta potencia de la distancia entre moléculas.

La magnitud de las fuerzas de adsorción física se pueden estimar a partir de las medidas de los calores diferenciales de los procesos de adsorción. Los valores para las interacciones debido a fuerzas de dispersión London para moléculas pequeñas son del orden de 1 a 2 Kcal mol⁻¹ (Kiselev, 1985).

Interacciones más específicas, no obstante, dan lugar a calores de adsorción más altos y así las fuerzas de adsorción asociadas con la adsorción física se ven amplificadas en el caso de las moléculas hidrofóbicas (más generalmente solvofóbicas) debido a gradientes termodinámicos importantes expulsando a las moléculas de la disolución en la que se encuentran disueltas. Aunque el proceso de adsorción física se puede atribuir a interacciones tipo Van der Waals, este efecto combinado en los sistemas acuosos es lo que se conoce con el nombre general de interacción o enlace hidrofóbico (Hamaker y Thompson, 1972).

La existencia de una energía que actúa facilitando la salida de la disolución acuosa de las moléculas hidrofóbicas se puede explicar dentro del contexto de la propia estructura del agua. Las moléculas del agua pueden considerarse en una primera aproximación formando uno de los dos tipos principales de asociación estructural en la fase acuosa. La primera se corresponde con aquellas en las que las moléculas de agua están coordinadas tetraédricamente a otras cuatro a través de enlaces de hidrógeno, dando una estructura similar a la del hielo cristalino. La segunda, es una aglomeración de moléculas empaquetadas de una forma más densa pero con un menor orden. Una molécula relativamente no polar de soluto disuelta permanece en la disolución acuosa a través de un arreglo de las moléculas de agua

tipo hielo siendo la reacción de disolución generalmente exotérmica. Esta entalpía favorable de disolución es contrarrestada, sin embargo, por una entropía desfavorable como consecuencia del mayor orden de las moléculas del disolvente (Nemethy y Scheraga, 1962; Hamaker y Thompson, 1972). Las moléculas de soluto pueden ser retiradas de la disolución a concentraciones que estén por debajo de la máxima solubilidad, es decir, por debajo del nivel a los cuales pueden precipitar, si el sistema puede alcanzar un estado que es termodinámicamente favorable a la adsorción. Por ejemplo, los hidrocarburos organoclorados tienden a adsorberse en forma apreciable a suelos ricos en materia orgánica porque las interacciones hidrocarburo-compuesto orgánico natural son preferidas energéticamente respecto a las interacciones hidrocarburo-agua.

Hasta ahora hemos considerado solamente fuerzas atractivas. Al aproximarse las partículas a una distancia de separación intermolecular muy pequeña, las fuerzas que dominan son las repulsivas. Estas fuerzas denominadas fuerzas de repulsión de intercambio, core o fuerzas de repulsión de Born, se hacen despreciables a una distancia mayor de un pequeño valor o distancia intermolecular característica denominada radio de Van der Waals. Las fuerzas repulsivas emplean como descripción empírica expresiones en las que la energía varía inversamente con la duodécima potencia de la distancia (Israelachvili, 1985). La suma de las fuerzas repulsivas y atractivas, da lugar a un potencial total del par intermolecular conocido para el caso de las fuerzas de dispersión como el potencial de Lennard-Jones o potencial 6-12

$$\psi_{Lj} = 4e [(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6] \quad (1)$$

El término ψ_{Lj} representa la energía potencial entre un par de moléculas separadas por una distancia de $2z$; e , el nivel de energía mínima para el que las fuerzas atractivas se corresponden con un potencial negativo y σ , la distancia media entre las moléculas cuando $\psi_{Lj} = 0$. La extensión del potencial de Lennard-Jones, que se obtenía para interacciones entre dos moléculas, a la interacción de una molécula y una superficie necesita, sumar las

interacciones entre las moléculas y los átomos superficiales. Aunque la relación resultante tendrá valores diferentes para los exponentes que los suministrados por la relación de Lennard-Jones, su representación gráfica será similar.

Existen otros tipos de fuerzas de mayor intensidad y mayor rango entre entidades cargadas discretamente. Estas fuerzas tienen su origen en interacciones electrostáticas específicas entre cargas localizadas y presentan calores de adsorción muchos más altos que los asociados con la adsorción física. Las fuerzas electrostáticas se manifiestan a grandes distancias y varían inversamente con el cuadrado de la distancia entre las moléculas y directamente con el producto de las cargas a través de la ley de Coulomb. Cuando se consideran sustancias hidrofóbicas, la mayor parte de las interacciones electrostáticas son generalmente despreciables, pero sí que se pueden desarrollar atracciones potenciales entre moléculas polares y sólidos iónicos o heteropolares. Estas interacciones no son muy importantes para la mayor parte de los compuestos hidrofóbicos que son altamente apolares. Sin embargo, un pequeño grado de polaridad puede alterar de forma significativa la estabilidad de las moléculas en disolución controlando de esta forma el enlace hidrofóbico. La última categoría del proceso de adsorción, definida por la interacción superficie-soluto, es la adsorción química o la quimiadsorción. Los enlaces que se forman entre las moléculas de soluto y grupos superficiales específicos en este tipo de adsorción, tiene todas las características de enlaces verdaderamente químicos y están caracterizados por calores de adsorción relativamente grandes, generalmente de 15 a 50 Kcal mol⁻¹. La reacción puede implicar energías de activación importantes y verse favorecida a temperaturas altas. El enlace químico entre una molécula de adsorbato y un sitio del adsorbente puede representarse en base a una relación de energía potencial de Morse, que fue desarrollada para un enlace covalente entre dos moléculas idénticas y que tienen la misma forma funcional (Gasser, 1985)

$$\Psi_M = D_m [1 - e^{-m(r - r_e)}]^2 \quad (2)$$

El término D_m es la mínima energía; r_e , es la separación de equilibrio de las moléculas y m es una constante.

Normalmente es difícil valorar la importancia relativa de las diversas reacciones de adsorción. La quimiadsorción se puede distinguir de la adsorción física pura a altas temperaturas donde la segunda es menos importante. Sin embargo, debido a la dependencia con la temperatura de las interacciones soluto-disolvente, esta distinción puede que no sea posible cuando la adsorción física se complementa con enlaces hidrofóbicos. La naturaleza heterogénea de las diversas partículas sólidas naturales suspendidas y depositadas lleva consigo que cualquier posible interacción química adsorbente-adsorbato sea en realidad especulativa. El proceso de adsorción, probablemente llevará consigo diversos grados de participación de todos los tipos de interacciones, pero a menudo, uno de ellos predominará.

Las fuerzas que afectan al fenómeno de adsorción en los sistemas acuáticos se ven influenciadas por una gran variedad de factores físicos y químicos que actúan en los sistemas medio ambientales. Una atención profunda de todos estos factores se escapa del ámbito e intención de esta introducción, existiendo en la literatura revisiones detalladas de cada uno de ellos (Bailey y White, 1970; Pierce y Col., 1971; Hamaker y Thompson, 1972; Weber, 1972; Browman y Chester, 1975; Morrill y Col., 1982; Voice y Weber, 1983; Weber y Col., 1991). En el contexto específico de la adsorción de contaminantes hidrofóbicos por parte de suelos naturales y sedimentos, trabajos recientes (Karickhoff y Col., 1979; Kenaga y Goring, 1980; Roberts y Col., 1982; Voice, 1983) sugieren que para muchos sistemas se puede asumir con una certeza razonable un comportamiento lineal para la adsorción de equilibrio, a partir de medidas discretas de algunas de las propiedades constitutivas del adsorbato y del adsorbente en cuestión, específicamente el coeficiente de partición octanol-agua del primero y el contenido de carbono orgánico del segundo.

La importancia del contenido en materia orgánica del suelo y sedimento para determinar el alcance de la adsorción de ciertos solutos puede observarse cuando los estudios de adsorción del compuesto hidrofóbico se realizan en un adsorbente en el que se ha eliminado su materia orgánica asociada, con un oxidante fuerte (Miller y Weber, 1986). En diversas condiciones, estos estudios muestran que las isothermas de adsorción de equilibrio de los compuestos hidrofóbicos para suelos y sedimentos en disolución acuosa son esencialmente lineales (Leistra, 1970; Yaron y Saltzman, 1972; Karickhoff y Col., 1979; Chiou y Col., 1979, 1983, 1985, 1989), no son fuertemente dependientes de la temperatura y con pequeños valores para el calor del proceso (Spencer y Cliath, 1970; Yaron y Saltzman, 1972; Hamaker y Thompson, 1972; Pierce y Col., 1974; Chiou y Col., 1979, 1985). Además, en el proceso de adsorción de compuestos orgánicos en disoluciones binarias no se manifiesta una competición de los solutos por los lugares de adsorción (Chiou y Col., 1983, 1985, 1989). Tales observaciones sugieren que la reacción de adsorción puede describirse como la partición de un soluto en una fase orgánica superficial o dentro de las partículas del sólido o agregado y la fase acuosas. Los coeficientes de partición de las isothermas lineales resultantes aparecen generalmente normalizados en base al contenido fraccional de carbono orgánico del suelo o sedimento, f_{oc} , para dar un coeficiente de partición normalizado respecto al carbono orgánico o la tendencia de la partición hidrofóbica respecto a una materia orgánica natural genérica.

$$K_{oc} = \frac{K_p}{f_{oc}} \quad (3)$$

La importancia de la hidrofobicidad del soluto para las reacciones de adsorción en suelos y sedimentos aparece confirmada cualitativamente a través de las numerosas observaciones de que los valores del K_{oc} para determinados solutos en una gran variedad de adsorbentes naturales se puede correlacionar razonablemente bien con los coeficientes de partición octanol-agua de estos solutos, así como a través de la solubilidad acuosa, S_w , de tales compuestos. Estos resultados sugieren que la adsorción a la materia orgánica del

sedimento por parte de los compuestos hidrofóbicos, al igual que en las disoluciones octanol-agua es el resultado de interacciones débiles soluto-agua (comparado con las interacciones agua-agua) y que no son debidas a interacciones fuertes o específicas adsorbente-adsorbato. El K_{oc} es útil en estudios de pesticidas hidrofóbicos (no iónicos) en un amplio rango de suelos. Sin embargo, es importante indicar que en suelos con contenidos muy bajos o muy altos en carbono y para pesticidas ionizables o iónicos, el uso de K_{oc} para estimar el correspondiente coeficiente de partición K_p puede estar sujeto a un gran error (Hamaker y Thompson, 1972). Existen diversas relaciones matemáticas entre los coeficientes K_p , f_{oc} , K_{ow} y S_w para gran cantidad de compuestos y adsorbentes naturales, dados por Karickhoff y Col. (1979), Means y Col. (1980), Schwarzenbach y Westall (1981) y Chiou y Col. (1983).

$$\log K_{oc} = a \log K_{ow} + b \quad (4)$$

$$\log K_{oc} = c \log S_w + d \quad (5)$$

donde a , b , c y d son constantes experimentales (Tabla II), determinadas por el tipo de compuesto, es decir, clase de compuesto y rango de lipofilidad, y sólo en una pequeña extensión por el tipo de adsorbente natural utilizado. Estas correlaciones sólo se podrán aplicar de forma estricta y correcta para compuestos que tengan estructuras y presenten valores de $\log K_{ow}$ similares al de los compuestos para los que se haya utilizado la relación. En la Tabla II se incluye, además, la correlación obtenida para los coeficientes de partición normalizados en base al 40% de carbono orgánico contenido por la quitina, para la adsorción de los pesticidas organoclorados lindano, dieldrín, endrín y heptaclor epóxido, con la solubilidad de los mismos, utilizando los datos presentados en la Tabla IV. Como se puede observar en la Figura 1, la correlación presentada ($r^2 = 0.996$) es elevada, lo que puede permitir determinar coeficientes de partición normalizados para otros compuestos con propiedades similares adsorbidos en quitina. No se presenta en esta Tabla, la correlación

Tabla II.- Dependencia del Coeficiente de Partición Normalizado con la Hidrofobicidad y Solubilidad para diversos Contaminantes Orgánicos

Referencia	Compuestos considerados	Ec. (4)			Ec. (5)		
		a	b	r ²	c	d	r ²
Karickhoff y Col. (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 y Col. (1980)	22 compuestos (PAHs y compuestos aromáticos sustituidos) (S _w en µg ml ⁻¹)	1.00	-0.317	0.980	-0.686	4.237	0.933
Schwarzenbach y Westall (1981)	12 alquil y clorobencenos	0.72	0.49	0.95			
Chiou y Col. (1983)	12 hidrocarburos aromáticos (clorobencenos y PCBs) (S _w en mol l ⁻¹)	0.904	-0.549	0.996	-0.729	0.001	0.996
<i>Este Trabajo</i>	4 hidrocarburos organoclorados (S _w en g l ⁻¹)				-0.846	-2.61	0.996

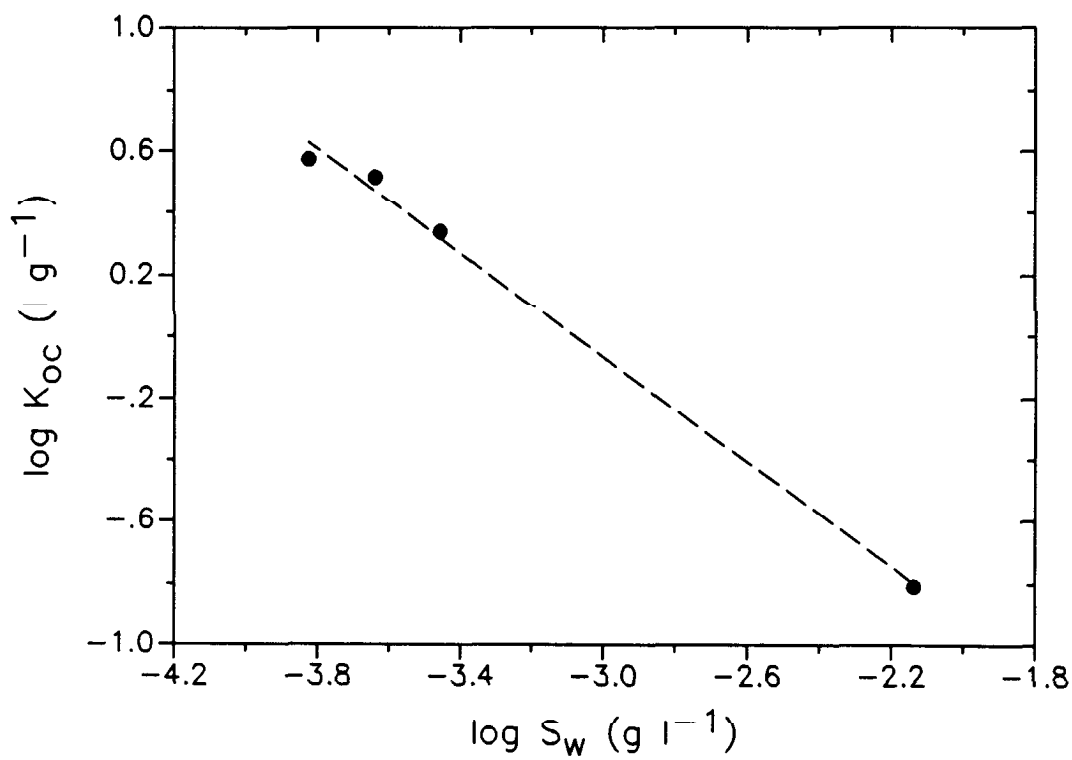


Figura 1.- Dependencia lineal (Ec. 5) mostrada por los coeficientes de partici3n normalizados para la adsorci3n de 4 pesticidas organoclorados con la solubilidad acuosa.

obtenida para los coeficientes de partición normalizados con el $\log K_{ow}$, dada la gran variabilidad de valores encontrados en la bibliografía para los mismos. Haciendo uso de los valores medios presentados en la Tabla IV para el $\log K_{ow}$, la correlación observada es sólo $r^2 = 0.796$. Como se indicó anteriormente, en partículas con contenidos muy bajos o muy altos de carbono orgánico, el uso del K_{oc} para estimar K_p puede estar sujeto a un gran error (Hamaker y Thompson, 1972). Para la obtención de estas ecuaciones empíricas y de los valores de K_{oc} debe considerarse que todo el carbono orgánico o materia orgánica interacciona de igual manera con un determinado contaminante orgánico neutro.

Estas relaciones predictivas dan valores estimativos muy próximos a la realidad en un factor de dos para la adsorción tanto de suelos como de sedimentos. Sin embargo, es de esperar que la materia orgánica no se comporte de igual forma en un sedimento u otro, máxime si se tiene en cuenta la gran variabilidad cualitativa de los compuestos orgánicos que pueden existir en los mismos. Así, la capacidad de adsorción de diversos compuestos orgánicos varía según las diferentes fracciones de materia orgánica, según sean ácidos húmicos, fúlvicos, lípidos y humina (Chiou y Col., 1986; Grathwohl, 1990).

En base a esta descripción del proceso de adsorción como un equilibrio entre fases en las que sólo existen fuerzas atractivas débiles (ni enlaces covalentes ni de intercambio iónico) entre los solutos orgánicos y la materia orgánica natural, cabe esperar linealidad y reversibilidad en este proceso.

No obstante, han aparecido en estos últimos años problemas aún no clarificados relativos a la adsorción en sedimentos de compuestos orgánicos hidrofóbicos, que están cambiando esta concepción del proceso de adsorción. En primer lugar, algunos investigadores (O'Connor y Connolly, 1980; Weber y Col., 1983; Voice y Col., 1983) han mostrado que los sistemas hidrofóbicos generalmente no se distribuyen de una forma lineal

para grandes rangos de concentraciones en equilibrio y que, a bajas concentraciones de sólido, los coeficientes de partición pueden ser función de la relación sólidos/disolvente en la disolución. En segundo lugar, se ha descrito la variabilidad de los coeficientes de partición K_{oc} y de la relación $\log K_{oc} - \log K_{ow}$ para un determinado compuesto orgánico hidrofóbico en diferentes sustratos (Schwazerbach y Westall, 1981; Gschwend y Wu, 1985; Chiou, 1985). En tercer lugar, a partir de los resultados obtenidos para diversos sistemas sólido-contaminante (Hamaker y Thompson, 1972; Van Genuchten y Col., 1974; Pierce y Col., 1974; Davidson y Col., 1980; Wildish y Col., 1980; Di Toro y Horzempa 1982; Di Toro y Col., 1982; Horzempa y Di Toro, 1983; Miller y Weber, 1984) se ha podido observar, además del comportamiento no lineal de la adsorción, la irreversibilidad o no singularidad del proceso de desorción. El efecto de la histéresis aparece cuando los puntos correspondientes al equilibrio de desorción no coinciden con los de la isoterma de adsorción. Tal comportamiento afecta de forma sustancial a los perfiles de distribución o de concentración del soluto en la columna de agua, incluso si se considerara razonable suponer equilibrios localizados en la columna de agua. La literatura también justifica que la velocidad del proceso de adsorción puede ser importante para muchos sistemas soluto-sólido (Boucher y Lee, 1972; Karickhoff, 1980, 1984; Miller, 1984; Miller y Weber, 1984, 1986; Hutzler y Col., 1986; Weber y Miller, 1988).

En la bibliografía se dan diversas explicaciones para estos fenómenos sin que se justifiquen de forma definitiva los problemas aquí mencionados. K_p y K_{oc} disminuyen en muchos estudios conforme aumenta la concentración de partículas sólidas en suspensión en los experimentos de adsorción. En algunos casos, este efecto en K_p es mayor que un orden de magnitud. Si este fenómeno fuese real, implicaría que, o el aumento en la concentración de sólidos cambia la estructura o la capacidad disolvente del agua o que las partículas tienden a interaccionar unas con otras en mayor proporción, pudiendo producirse de esta forma un bloqueo de sitios potenciales de adsorción. Esta interacción puede ser el resultado de una

mayor agregación. Estudios recientes muestran que la centrifugación después de la equilibración en experimentos de adsorción en serie para algunos compuestos, puede no ser adecuada para separar partículas sólidas en suspensión o materia orgánica coloidal del sobrenadante (Gschwend y Wu, 1985; Voice y Weber, 1985). Esto sugiere, que los compuestos orgánicos disueltos y las micropartículas no sedimentables podrían explicar, tanto el efecto de la concentración de partículas sólidas como la irreversibilidad de los experimentos de adsorción. Así, la especiación para compuestos orgánicos hidrofóbicos en equilibrio en el medio ambiente debería incluir tres fases: disuelta, adsorbida a partículas no sedimentables o macromoléculas y adsorbidas a partículas sólidas sedimentables. No obstante, Di Toro y Col. (1982) modificaron los experimentos de adsorción y de desorción para comprobar el efecto de factores experimentales indicando que estos no podían explicar de una forma concluyente la histéresis observada. Jaffe (1986) y Witkowsky y Col. (1988) demostraron que el efecto de la histéresis no se podía atribuir de una forma exclusiva a la presencia de micropartículas no sedimentables. Caron y Col. (1985), Chiou y Col. (1986) y Chin y Col. (1990) encontraron que la presencia de macromoléculas orgánicas disueltas o en suspensión en las aguas naturales y oceánicas podría explicar el efecto de las partículas sólidas pero sólo para compuestos orgánicos muy hidrofóbicos con coeficientes octanol-agua mayores que 5. La adsorción de compuestos orgánicos hidrofóbicos con $K_{ow} < 10^5$ es insensible al tipo y concentraciones medioambientales de los polímeros orgánicos dispersos que se pueden encontrar en la fase acuosa. Estos autores mostraron que la adición de material húmico a la fase acuosa disminuía la adsorción de DDT ($\log K_{ow} = 6.19$), pero para el lindano ($\log K_{ow} = 3.72$) la adición de carbono orgánico disuelto a la fase acuosa no tenía efecto en el comportamiento de la partición sedimento-agua. Por consiguiente, aún cuando puede ser posible que el efecto de la concentración de las partículas adsorbentes y la no singularidad o histéresis del proceso de adsorción-desorción puedan ser debidos a errores experimentales en la separación entre fases y a la influencia del material coloidal de naturaleza orgánica en la disolución, en algunos casos, tales efectos no parecen ser

suficientes para explicar estos hechos. Es así posible, que diversos factores estén operando en el proceso global observado como puede ser la salinidad o contenido iónico de la disolución. Wildish y Col. (1980) mostraron que se producía un aumento en la histéresis en las isotermas de desorción cuando PCBs que habían sido adsorbidos en agua destilada se desorbían posteriormente en agua de una mayor salinidad.

En conclusión podemos decir, que la partición de compuestos orgánicos hidrofóbicos en sedimentos y suelos viene afectada por diversos factores entre los que, a pesar de posibles incertidumbres en los resultados experimentales obtenidos, el contenido en materia orgánica del sedimento se presenta como una propiedad capaz de describir la adsorción de estos compuestos orgánicos. Se hace necesario la realización de estudios capaces de examinar la variabilidad de comportamientos y propiedades del adsorbente y propiedades fisicoquímicas de la disolución que puedan influir en el proceso de partición al objeto de comprobar y posteriormente modelar los resultados obtenidos en base al comportamiento de las isotermas de adsorción y de desorción. Por último, con la excepción de los estudios en el medio marino realizados por Pierce y Col. (1974), Picer y Col. (1977), Pavlov y Dexter (1979), Brownawell y Farrington (1985, 1986) y Brownawell (1986), no existen estudios cuantitativos de la adsorción de compuestos orgánicos hidrofóbicos con sedimentos y material particulado de naturaleza marina.

I.B.- LOS PESTICIDAS ORGANOCLORADOS COMO MODELO DE COMPUESTOS ORGANICOS HIDROFOBICOS

En un sentido amplio, se define como pesticida a cualquier organismo, sustancia o producto manufacturado utilizado como medio de control directo o indirecto, previniendo, destruyendo, mitigando, atrayendo o repeliendo cualquier plaga, o alterando el crecimiento, desarrollo o características de cualquier ser vivo que no sea una plaga. La mayor parte de los pesticidas son sustancias químicas sintéticas que se pueden clasificar de acuerdo con sus características químicas y finalidad. De esta forma, hablaremos de pesticidas organoclorados, organofosforados, carbamatos, entre otros, que pueden ser utilizados como insecticidas, herbicidas, fungicidas, etc. En este estudio nosotros consideramos los pesticidas organoclorados caracterizados como insecticidas en función de sus aplicaciones. Los compuestos organoclorados se dividen en dos grupos mayoritarios basados en sus estructuras moleculares, conocidos como grupo de los ciclodienos o dienos y grupo de los DDT.

Los insecticidas ciclodiénicos son compuestos cíclicos que poseen como característica una estructura de puente endometilénico producido por reacción de Diels-Alder del hexaclorociclopentadieno, entre ellos, el dieldrín, heptaclor epóxido y endrín. Los DDT y sus análogos, que contienen dos anillos aromáticos, representan al grupo mayoritario de pesticidas organoclorados. Sin embargo, existen otros pesticidas organoclorados que no pertenecen a ninguno de estos dos grupos, como lo son los isómeros de BHC (hexaclaro ciclohexano) y el hexaclarobenceno (HCB). Los BHC son isómeros del hexaclarociclohexano (HCH), como así serán nombrados en esta memoria, preparados por cloración del benceno (de ahí la abreviatura original BHC) y por consiguiente hidrocarburos cíclicos saturados.

En un análisis de residuos de pesticidas en estudios medioambientales aparecen

generalmente insecticidas de los grupos del ciclodieno, del tipo del DDT junto con el lindano (γ -HCH). Esto es debido fundamentalmente a la extensión en el uso de los mismos, a sus especiales características de resistencia a sufrir procesos de degradación de cualquier origen, lo que los hace ser persistentes en el medio, y a la capacidad consiguiente de acumularse en los diferentes medios, como ya se ha indicado anteriormente. Aunque muchos de estos compuestos orgánicos están en la actualidad restringidos o limitados en su uso, continúan encontrándose en el océano, atmósfera y suelos, debido a su resistencia tanto a la degradación química como biológica.

En este trabajo, se han utilizado los pesticidas organoclorados lindano, dieldrín, endrín y heptaclor epóxido como modelos de compuestos orgánicos hidrofóbicos en el estudio del papel que desempeña la quitina en el ciclo geoquímico de los compuestos orgánicos hidrofóbicos en medios ambientes marinos. Los pesticidas organoclorados son trazadores útiles para estudiar estos procesos, habiéndose realizado diversas medidas del contenido y distribución en los medios acuáticos por sus efectos en el medio, en base a las siguientes consideraciones:

1.- Estos pesticidas organoclorados poseen un amplio rango de solubilidad acuosa (Mackay y Col., 1980; Kenaga, 1980; Suntio y Col., 1988) y coeficientes de partición octanol-agua (K_{ow}) que se corresponden con las propiedades de muchos compuestos orgánicos antropogénicos y biogénicos de interés medioambiental y biogeoquímico (Rao y Davidson, 1980; Mackay, 1982; Elgar, 1983; Weber y Miller, 1988; Dobbs, 1989). En base a estudios previos (Means y Wijayaratne, 1982; Hassett y Anderson, 1982) se puede esperar que compuestos de este rango de solubilidades y propiedades fisicoquímicas se vean afectados por la presencia de material orgánico natural, como lo es la quitina, presente en el medio marino.

2.- Los pesticidas organoclorados son resistentes a la destrucción química y biológica, lo que simplifica muchos aspectos de la interpretación y diseño experimental del estudio.

3.- Los bajos límites de detección y la alta resolución analítica que presenta la cromatografía de gases en columna capilar con detector de captura de electrones, hace posible la determinación de concentraciones muy bajas de estos compuestos en las muestras medioambientales.

Los hidrocarburos organoclorados y los PCBs se pueden utilizar como trazadores de alto valor potencial en el estudio de procesos biogeoquímicos en aguas oceánicas (Farrington y Westall, 1986) y como modelo de compuestos orgánicos hidrofóbicos en el estudio de procesos de partición y transporte en medios ambientes costeros (Dexter y Pavlov, 1978), en ríos (Bopp y Col., 1981), lagos (Eisenreich y Col., 1983; Baker y Col., 1985), etc.

Los estudios de la adsorción de lindano aparecen recogidos en la bibliografía existente en los trabajos realizados por Lotse y Col. (1968) en sedimentos de lagos, Boucher y Lee (1972) en arenas de acuíferos, Wahid y Sethunathan (1979) en fracciones de suelos en disoluciones acuosas, Caron y Col. (1985) en el efecto del carbono orgánico en su solubilidad, Chin y Col. (1989) sobre el mismo efecto y Smith (1991) sobre carbón activo. Algunos estudios de adsorción del dieldrín en los trabajos de Boucher y Lee (1972) y Ray y Col. (1981) y los de endrín en Ray y Col. (1981). Ningún trabajo previo en la bibliografía consultada presenta el estudio de los procesos de adsorción-desorción de estos pesticidas utilizando como adsorbente la quitina y como medio en el que tiene lugar, el agua de mar.

La estructura química, nombre común, fórmula, peso molecular y nomenclatura de los cuatro pesticidas organoclorados objeto de la presente Tesis, se encuentran listados en la Tabla III. En la Tabla IV se resumen algunas de las propiedades más importantes recogidas en la bibliografía consultada para cada uno de ellos.

Tabla III.- Nomenclatura, Estructura, Fórmula y Pesos Moleculares de los pesticidas organoclorados estudiados.

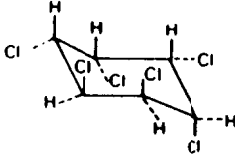
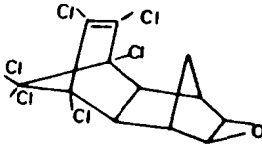
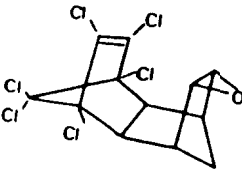
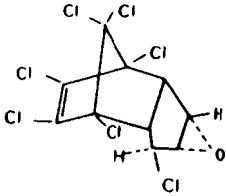
Nombre Común	Estructura	Fórmula y Peso Molecular	Nomenclatura
γ -HCH (lindano)		$C_6H_6Cl_6$ (290.8)	γ -1,2,3,4,5,6-Hexaclorociclohexano
Dieldrín (HEOD)		$C_{12}H_8Cl_6O$ (380.9)	1,2,3,4,10,10-Hexaclaro-exo-6,7-epoxi-1,4,4a,6,7,8,8a-octahidro-1,4-endo, exo-5,8-dimetanonaftaleno
Endrín		$C_{12}H_8Cl_6O$ (380.9)	1,2,3,4,10,10-Hexaclaro-exo-6,7-epoxi-1,4,4a,5,6,7,8,8a-octahidro-1,4-endo, endo-5,8-dimetanonaftaleno
Heptaclor epóxido		$C_{10}H_5Cl_7O$ (389.3)	2,3-epoxi-1,4,5,6,7,8,8-heptaclaro-3a,4,7,7a-tetrahidro-4,7-metanoindeno

Tabla IV.- Propiedades físicas y químicas de los pesticidas organoclorados seleccionados

Nombre	Pto. Fusión (°C)	Presión de Vapor mmHg·10 ⁻⁶ (20-25°C)	S _w (mg l ⁻¹)	log K _{ow}
Lindano	112.9	9.4-45.0	7.3-10.0	3.72-3.90 ^a
Dieldrín	175-176	0.18	0.1-0.25	3.69-5.48 ^b
Endrín	> 200	0.20	0.23	3.21-5.60 ^b
Heptacloro epóxido	157.5	—	0.350	5.40 ^c

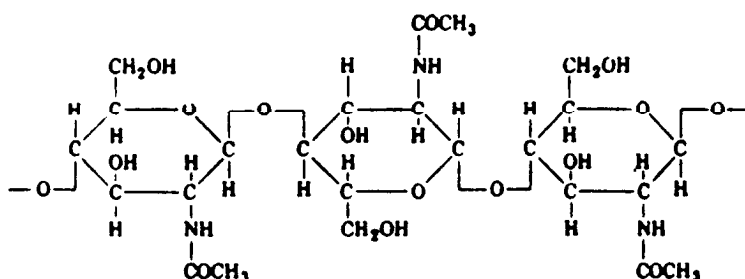
^a Weber y Miller (1988)

^b Mackay (1982); Suntio y Col. (1988)

^c Dobbs, 1989

I.C.- QUITINA

La quitina es un polisacárido constituido por unidades de β -(1 \rightarrow 4) 2-acetamido-2-desoxi-*D*-glucosa, algunas de las cuales están desacetiladas. Este polímero natural nombrado como poli-*N*-acetil-*D*-glucosamina, descubierto por Henri Braconnot en 1811, se puede considerar como un derivado de la celulosa en la que los grupos hidroxilos en C-2 se han reemplazado por grupos acetamidos. El derivado desacetilado de este polímero marino natural recibe el nombre de quitosana.



La quitina es un sólido blanco insoluble en agua, en ácidos diluidos, álcalis fríos a cualquier concentración y disolventes orgánicos. Se puede disolver con dificultad en amoníaco y en ácido clorhídrico o sulfúrico concentrado y fumante, aunque bajo estas condiciones, el término disolución deja de ser apropiado ya que lo que tiene lugar en sí es una hidrólisis, la desacetilación y modificación química (sulfatación, nitración, etc.) que da lugar a especies disueltas que no son la quitina original.

La quitina es un polisacárido que se puede presentar en tres formas cristalinas distintas, llamadas estructuras α , β y γ . El hecho fundamental de las estructuras propuestas para la α y β quitina se basa en que las cadenas de quitina paralelas se disponen en forma de láminas o apilamientos enlazados por enlaces de hidrógeno $N-H \cdots O = C$ a través de los grupos amida de acuerdo con la Figura 2 y que estas formas α y β difieren (Figura 3)

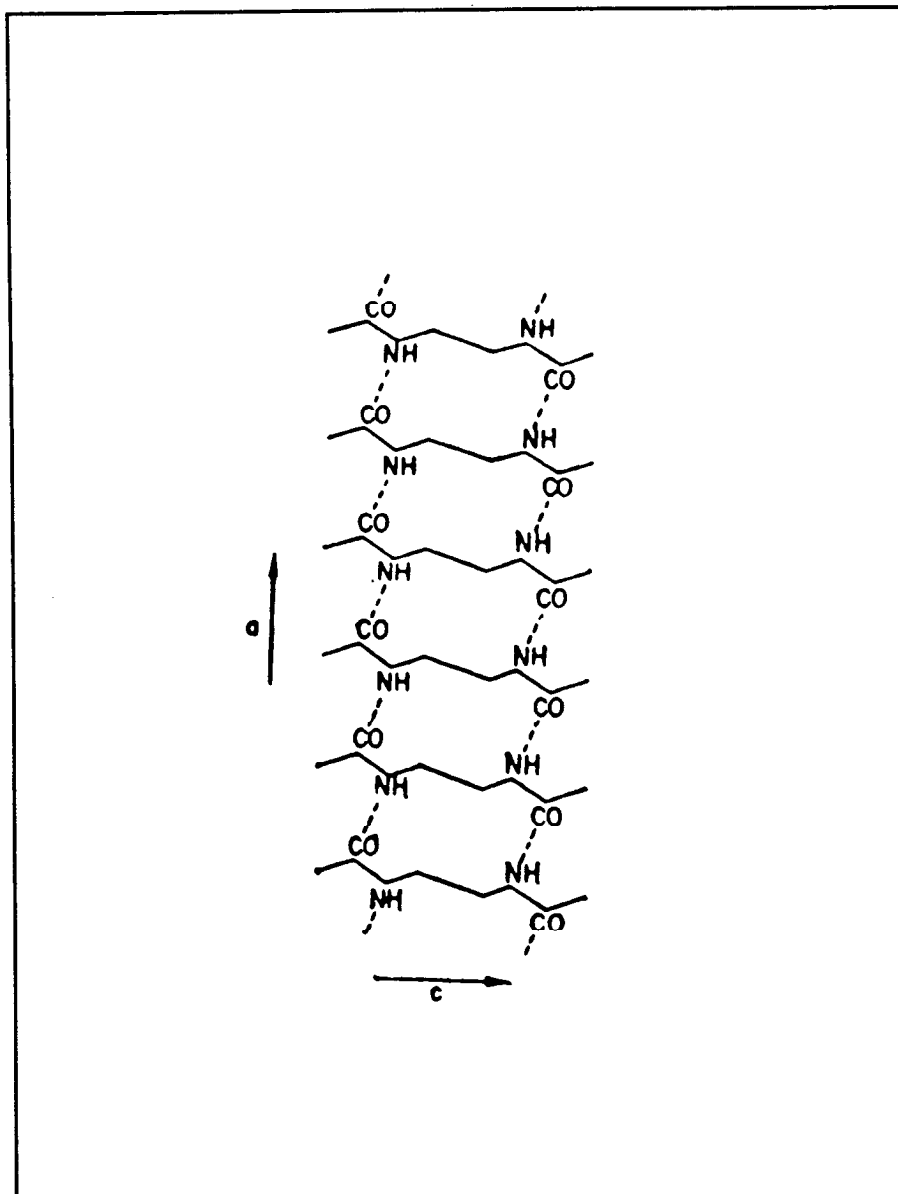


Figura 2.- Apilamientos de cadenas de quitina vistos a lo largo del eje de las fibras (Muzzarelli, 1973).

- a) Dirección del enlace de hidrógeno
- b) Dirección de las cadenas laterales

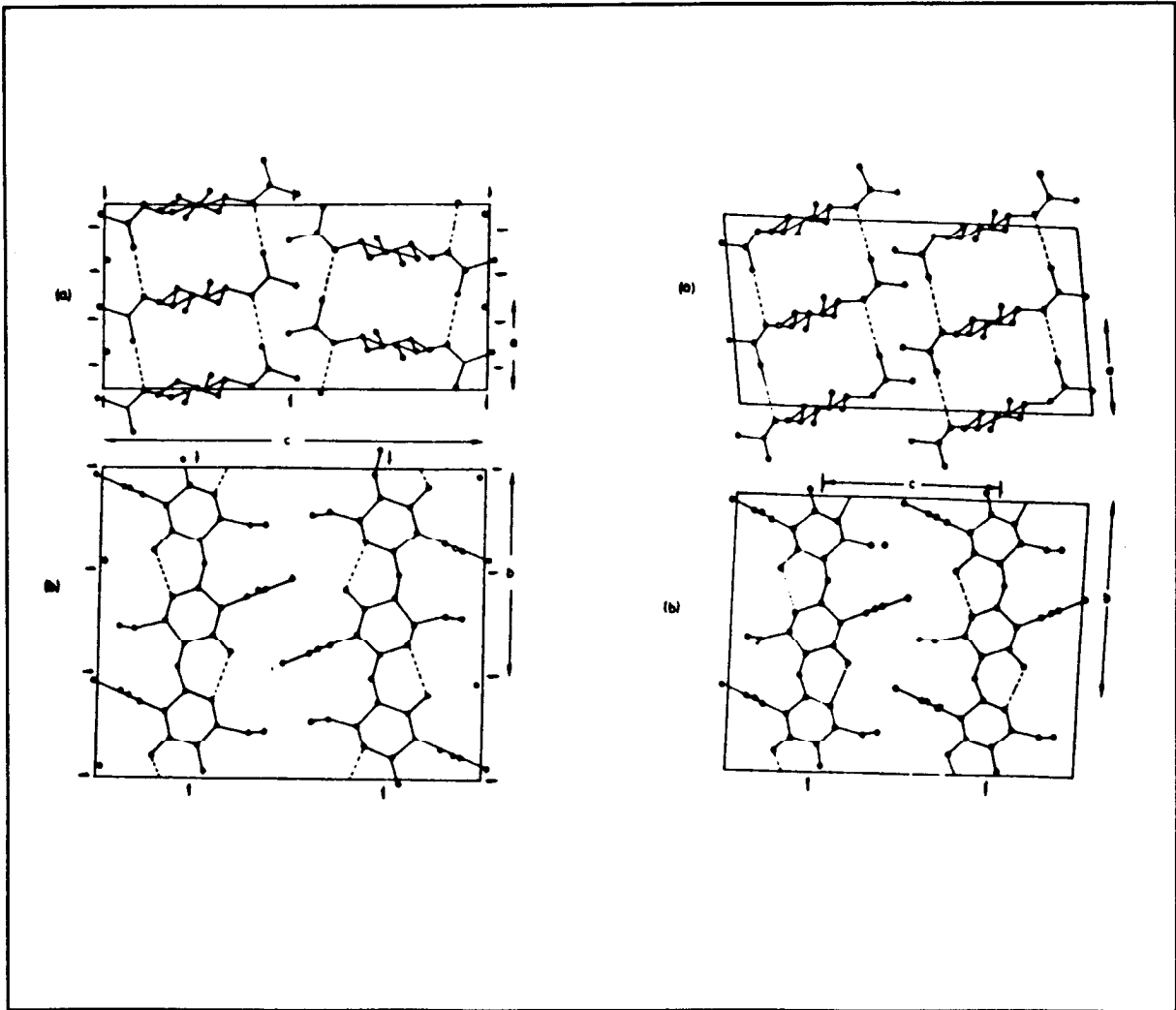


Figura 3.- Estructuras α (1) y β (2) de la quitina.

a) Proyección en el plano ac

b) Proyección en el plano bc

en que las cadenas están dispuestas de forma antiparalela en el caso de la α -quitina y paralela en la β -quitina (Muzzarelli, 1973, 1977). Randall (Muzzarelli, 1973, 1977) sugirió que en la forma γ los apilamientos de las cadenas aparecen en grupos de tres con dos cadenas paralelas y una antiparalela. Carlstron (Muzzarelli, 1973) consideró que los anillos de glucopiranososa no poseían una estructura recta sino que la estructura de la cadena era retorcida incluyendo además de los enlaces por puente de hidrógeno $N-H \cdots O = C$, enlaces de hidrógeno intramoleculares entre los grupos hidroxilos del C-3 y el oxígeno del anillo del siguiente residuo. Esta estructura se ve apoyada por las medidas infrarrojas de varias muestras de quitina en las que no aparecían OH libres, NH libres ni enlaces $C = O \cdots HO$ (Muzzarelli, 1973). Estos autores también indican que en base a los datos de difracción de Rayos X, la elección de un tipo de estructura para la quitina es difícil de decidir, estando claro en el presente la disposición de los anillos de glucopiranososa enlazados por un enlace β 1-4 así como la existencia de puentes de hidrógeno entre los grupos amida y carboxilo. En base a esta estructura y desde el punto de vista estereoquímico, se puede esperar que una disposición estérica adecuada de los grupos complejantes o adsorbatos podrá aumentar la capacidad de formación de enlaces con este polímero. En la Figura 4 se muestra la superficie externa observada a través del microscopio electrónico para la quitina utilizada en esta Memoria, donde se aprecia claramente la estructura en láminas de la misma.

La quitina es un constituyente estructural que da fuerza mecánica a los organismos que la contienen. Forma parte de miembros tanto de reino animal como vegetal. En las paredes de las células de muchos hongos filamentosos aparece depositado este polisacárido siendo importante para el mantenimiento de la integridad estructural y la viabilidad de estos organismos. Es parte de la estructura celular de muchos basidiomicetos, algunas levaduras y protozoos y algas. Aparece en el esqueleto de numerosos animales invertebrados y una gran cantidad de este polisacárido entra a formar parte de los suelos y sedimentos en forma de restos procedentes de insectos. Los exoesqueletos de cangrejos y langostas aparecen como

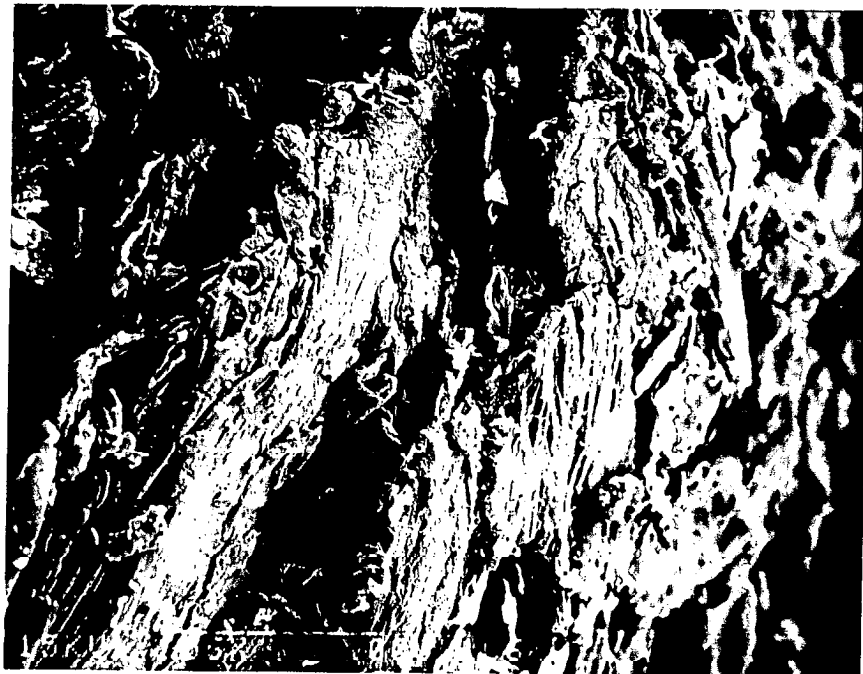
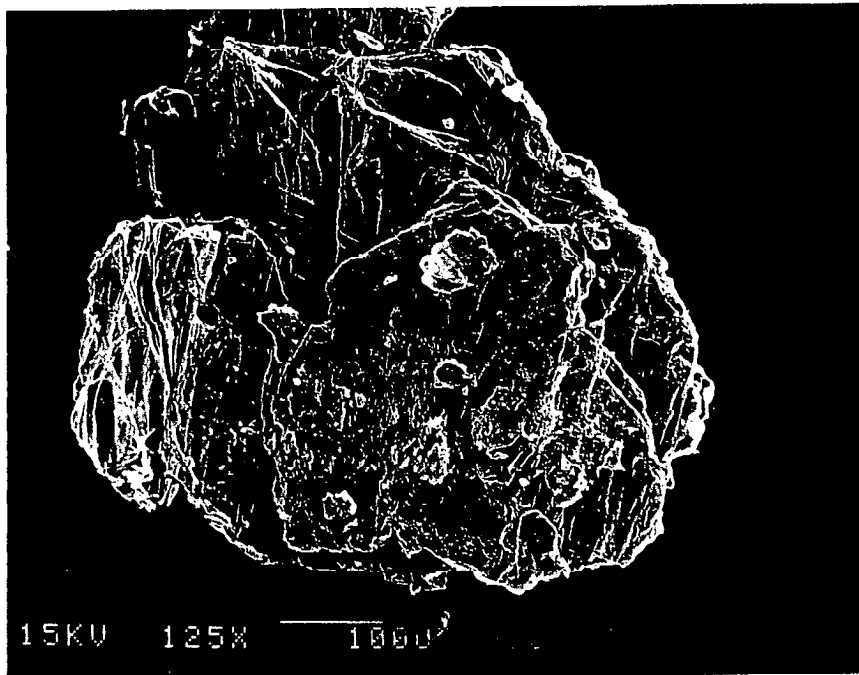


Figura 4.- Microscopía electrónica de la quitina a 125 (superior) y 250 (inferior) aumentos

fuelle de la producción de quitina, ya que el exoesqueleto seco de estos artrópodos contiene de 20-50% de quitina. El *Carcinus maenas* y otros cangrejos se cultivan en muchos lugares del mundo, como en Italia donde la producción anual es de unas 350 toneladas. Los cangrejos se recolectan durante el período de muda (Abril y Septiembre), secándose y tratándose químicamente las cutículas para la obtención de quitina (Muzzarelli, 1973, 1977). Por otra parte, se estima que cada año se produce un billón de toneladas de quitina por parte de copépodos planctónicos (Boyer y Kator, 1985) lo que hace que el contenido de quitina en los sedimentos marinos se estime en varios billones de toneladas por año. De esta forma la quitina está presente en los océanos en gran cantidad y de hecho se considera que la quitina es la segunda sustancia orgánica más abundante de la Tierra.

Los organismos marinos pueden adsorber elementos traza durante su vida sobre sus exoesqueletos quitinosos, por lo que en período de muda o una vez muertos, la cantidad de material que va a depositarse en el suelo marino se puede considerar muy importante (Muzzarelli, 1985), constituyendo así una importante fuente de acumulación de contaminantes orgánicos e inorgánicos dentro del sedimento.

A pesar de la importancia de la quitina tanto en los medios marinos como terrestres, sólo aparecen en la literatura algunos estudios de interacción entre este material quitinoso e iones metálicos y compuestos orgánicos. Las propiedades de adsorción de la quitina fueron estudiadas en primer lugar por Hackman (1955) en relación con la adsorción de proteínas presentes en disoluciones acuosas. Este estudio fue continuado por Giles y Col. (1958) quienes estudiaron la quitina como adsorbente para ácidos orgánicos e inorgánicos. En los últimos años, la quitina y la quitosana se han utilizado como adsorbente para cromatografía en capa fina (Lepri y Col., 1977; Takeda, 1977), como soporte cromatográfico en cromatografía líquida de alta resolución (Muzzarelli, 1977) y como un polímero quelatante para el enlace de iones metálicos tóxicos. Muzzarelli (1973, 1977), González-Dávila y

Millero (1990) y González-Dávila y Col. (1990) mostraron la importancia de la quitina para concentrar elementos tales como Cu, Fe, Cd, Pb, Ni, Zn, etc. tanto en aguas naturales como en oceánicas.

En base a la abundancia natural de la quitina y al amplio uso de pesticidas, es quizás sorprendente que se haya realizado poca investigación en la interacción de pesticidas con el polímero. Richards y Cutkomp (1946) mostraron que la quitina es capaz de adsorber DDT. Siguiendo estos estudios, Lord (1948) determinó que la quitina como una suspensión coloidal era capaz de adsorber DDT. Estableció que la adsorción de DDT era un fenómeno superficial y que tenía lugar a través de un proceso fisicoquímico asociado con la presencia de los grupos aminos en la quitina. McCormick y Col. (1979) estudiaron la efectividad de la quitosana como una matriz polimérica para controlar la liberación del pesticida hacia el sistema. Davar y Wightman (1981) profundizaron en el estudio de la adsorción del 2,4-D, dicamba, 2,4,5-T, MH y MCPH en quitosana a temperatura ambiente como función del pH de la disolución, indicando la importancia de los grupos aminos de la quitosana en el proceso de adsorción de estos pesticidas. Debemos indicar, además, que estos estudios aquí mencionados utilizan como disolución objeto de estudio aguas naturales y destiladas, no encontrándose en la literatura consultada ninguna referencia a estudios de adsorción de pesticidas en el medio marino y la importancia de las características de este medio en el proceso global de adsorción-desorción.

I.D.- OBJETIVOS

En base al desarrollo de la introducción presentada y a la relevancia de los procesos de adsorción-desorción de pesticidas en la materia particulada en suspensión o depositada, para profundizar en el conocimiento de los mecanismos de transporte, comportamiento y distribución de estos compuestos orgánicos hidrofóbicos no polares o ligeramente polares dentro del medio ambiente marino, podemos resumir que la presente Tesis Doctoral ha tenido como objetivos principales los siguientes:

- Establecer la importancia del polímero orgánico quitina como soporte natural sobre el que se pueden adsorber compuestos orgánicos hidrofóbicos de diferente lipofilicidad.
- Examinar la dependencia del proceso de adsorción-desorción con la concentración de quitina del medio, comprobando la reversibilidad o no del mismo.
- Evaluar el efecto que ejerce la temperatura, salinidad y pH de la disolución en el proceso global de adsorción y de desorción.
- Presentar un modelo teórico de tratamiento de los datos obtenidos para determinar el comportamiento de los compuestos orgánicos hidrofóbicos estudiados en base a propiedades fácilmente medibles.

Una vez obtenidas las conclusiones en base a los resultados presentados, la línea futura de trabajo queda abierta sobre lo realizado en la presente Tesis, proyectándose al estudio de diversos elementos traza, tanto compuestos orgánicos hidrofóbicos como metales pesados, adsorbidos a materiales orgánicos e inorgánicos, antropogénicos y biogénicos, que se encuentren presentes en el medio ambiente marino. Los estudios deberán incidir en la

irreversibilidad del proceso, el efecto de la concentración de partículas sólidas, en la importancia del material coloidal disperso en el medio, la cinética del proceso directo e inverso de la adsorción-desorción y en las propiedades fisicoquímicas más relevantes que influyen sobre dicho proceso.

I.E.- ORGANIZACION DE ESTA MEMORIA

El Capítulo I constituye una introducción al problema de la adsorción de compuestos orgánicos hidrofóbicos sobre el material particulado. Es además, una revisión que ilustra las fuerzas que actúan en el proceso de adsorción y la importancia de las propiedades del adsorbente y adsorbato en la cantidad total adsorbida.

El Capítulo II profundiza en las características de los compuestos estudiados y describe los métodos de adsorción-desorción en serie para medir la partición de los cuatro pesticidas organoclorados seleccionados con la quitina en muestras de agua de mar tomadas en Sardina del Norte, Gran Canaria.

El Capítulo III presenta los resultados para cada pesticida en función de la cinética de adsorción-desorción, las distribuciones observadas para las diversas concentraciones de quitina utilizadas, tanto para los procesos de adsorción como para los de desorción simple y consecutiva, y los efectos de las propiedades fisicoquímicas del medio, temperatura, pH y salinidad. Se hace hincapié en el efecto de la materia orgánica en suspensión en los procesos de desorción.

El Capítulo IV desarrolla un modelo de dos componentes para describir la irreversibilidad y el efecto de la concentración de quitina, aplicándose a cada pesticida y a cada variable que afecta al proceso de adsorción y de desorción.

Algunas de las conclusiones más importantes efectuadas en función del análisis de los resultados experimentales obtenidos, se resumen junto con una discusión general de los problemas más importantes en el Capítulo V. La Memoria finaliza con el Capítulo VI, en el que se recoge la bibliografía más significativa relacionada con el tema y, específicamente con los pesticidas lindano, dieldrín, endrín y heptaclor epóxido, referidas a lo largo de esta Tesis.

II.- PARTE EXPERIMENTAL

II. -PARTE EXPERIMENTAL

II.A.- REACTIVOS

- QUITINA

La quitina utilizada en los estudios que constituyen esta Memoria, fue suministrada por la casa comercial Sigma (Sigma Chemical Co., MO, U.S.A.), procedente del caparazón de cangrejos. El polisacárido fue usado sin posterior tratamiento en los diversos estudios realizados.

Dada la importancia del contenido en carbono orgánico para el estudio de los procesos de adsorción-desorción, se determinó su contenido mediante el método Walkey Black (1965). Para ello, se pesa 0.5 g de quitina seca a la que se le añade 20 ml de H₂SO₄ concentrado y calentando durante 1 minuto a 150°C para facilitar la oxidación de la misma en presencia de 10 ml de K₂Cr₂O₇ 1N. La disolución enfriada se valora con FeSO₄ 0.5 N previamente valorado y utilizando como indicador una disolución 0.025 M de o-fenantrolina o ferroina (complejo ferroso de la ortofenantrolina). El contenido en carbono orgánico, viene dado por la ecuación

$$\% \text{ Carbono orgánico} = \frac{(\text{Milieq } K_2Cr_2O_7 - \text{Milieq } FeSO_4) \times 0.003 \times 100}{\text{gramos de quitina}} \times f \quad (6)$$

donde *f* es un factor de corrección con un valor de 1.33 cuando el experimento se realiza con ácido sulfúrico en caliente.

Para la quitina estudiada, el contenido en carbono orgánico resultante es del 40 %, valor que es similar al encontrado por otros autores (Muzzarelli, 1973) para otras muestras

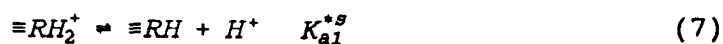
de quitina.

Por otra parte, debido al efecto que la presencia de partículas disueltas y en suspensión de quitina puede ejercer en la determinación de los coeficientes de partición tanto en la adsorción como en la desorción de elementos traza, con la consiguiente distorsión de los valores reales, la quitina se lavó sucesivamente (5 lavados) en agua destilada. Para ello se tomaron pequeñas cantidades de quitina que se agitaban en agua vigorosamente descargando el sobrenadante después de 10 minutos de equilibración. Para el sobrenadante procedente del último lavado se determinaba su turbidez mediante espectroscopía UV-Visible a una longitud de onda $\lambda = 500$ nm, en una célula de paso de luz de 10 cm, de acuerdo con el procedimiento seguido por Gschwend y Wu (1985).

La superficie específica de la quitina se determinó por el método de B.E.T. usando Kriptón como adsorbato, encontrándose un valor medio de 0.5 ± 0.03 m²g⁻¹ para la quitina usada en los experimentos.

Las propiedades ácido-base de la quitina se determinaron a partir de valoraciones potenciométricas con el fin de caracterizar los grupos funcionales de la misma. La quitina es un polímero de la *N*-acetil-D-glucosamina, es decir, la quitina es una amida del ácido acético.

Las propiedades ácido-base de los grupos funcionales superficiales pueden ser caracterizadas considerándola como correspondientes a un ácido diprótico



donde $\equiv RH_2^+$ es un grupo superficial cargado positivamente con dos protones disociables.

$\equiv \text{RH}$ es un grupo superficial neutro con un protón dissociable y $\equiv \text{R}^-$ un grupo superficial cargado negativamente.

Las constantes de acidez para la quitina a partir de las ecuaciones (7) y (8) vienen dadas por

$$K_{a1}^{*s} = \frac{\{\text{RH}\} [\text{H}^+]}{\{\text{RH}_2^+\}} \quad (9)$$

$$K_{a2}^{*s} = \frac{\{\text{R}^-\} [\text{H}^+]}{\{\text{RH}\}} \quad (10)$$

Los correspondientes valores de los pK_{ai}^s de los grupos superficiales de la quitina se determinaron por valoración potenciométrica en disoluciones de NaCl 0.7 m con HCl y NaOH 1 M. Las valoraciones se realizaban en células de 200 cm³ con temperatura controlada a $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$. El sistema está automatizado y controlado por un ordenador Apple II. La f.e.m. del electrodo de vidrio de pH (Ross) y un electrodo de referencia de calomelanos, se mide con un pH-metro Metrohm 605. La f.e.m. se relaciona con la concentración del protón por la ecuación

$$E - E^* = -\frac{RT}{F} \ln [\text{H}^+] \quad (11)$$

donde E^* es la f.e.m. aparente en el medio y R , T , y F tienen los significados usuales. Los valores de E^* , las constantes de ionización estequiométrica K_{ai}^s y la capacidad de intercambio catiónico se determinan a partir de las valoraciones utilizando el programa ACBA (Arenas y Col., 1978). Una curva típica de valoración de la quitina se muestra en la Figura 5.

Los valores obtenidos para diferentes valoraciones de la quitina en concentración 0.7 m de NaCl son de $pK_{a1}^{*s} = 4.40 \pm 0.23$ y $pK_{a2}^{*s} = 6.45 \pm 0.25$.

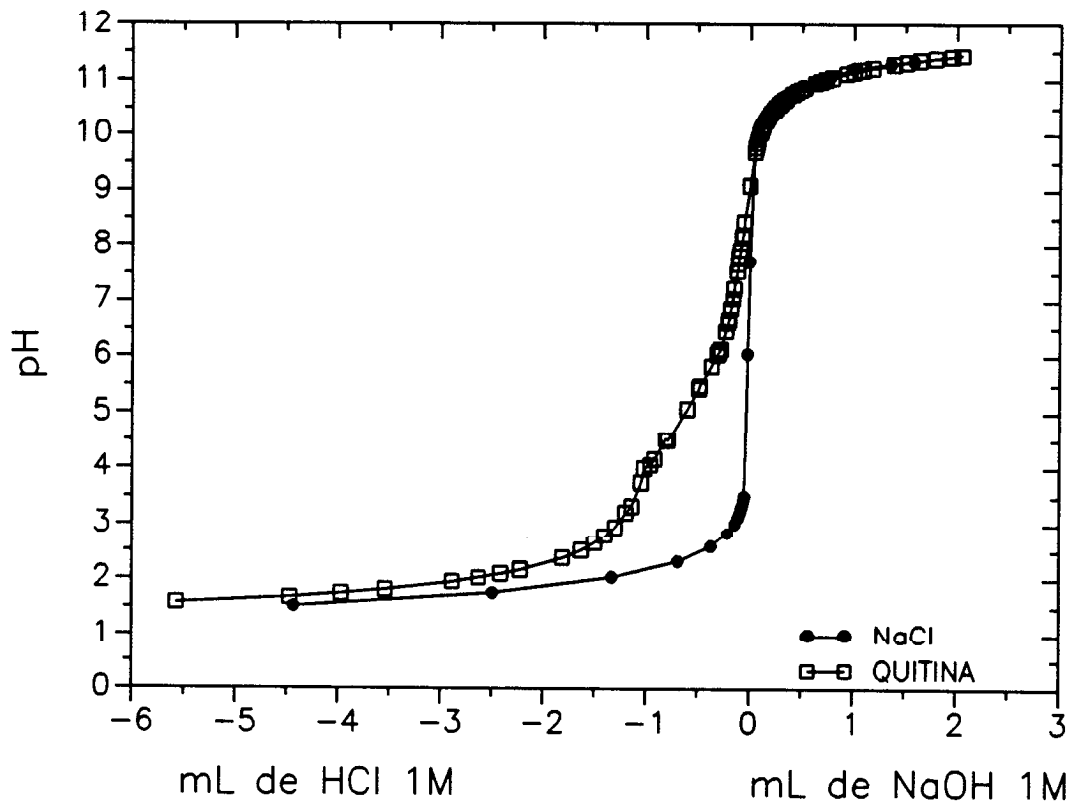


Figura 5.- Curva de valoración de la quitina (6 g l^{-1}) con HCl o NaOH 1M en NaCl 0.7m a 25°C

El pH de carga cero pH_{PZC} es un valor de referencia importante para caracterizar la carga superficial, aun teniendo en cuenta que no existirá un único valor de pH_{PZC} para los grupos superficiales. De forma analítica, el pH_{PZC} se puede calcular a partir del pH en el que la $\{RH_2^+\} = \{R^-\}$ a partir de las ecuaciones (9) y (10)

$$pH_{PZC} = \frac{1}{2} (pK_{a1}^{*g} + pK_{a2}^{*g}) \quad (12)$$

El valor encontrado para la quitina es de 5.38 ± 0.20 . A valores de pH inferiores al punto de carga cero, $\{RH_2^+\} > \{R^-\}$ y a pH superiores al pH_{PZC} $\{R^-\} > \{RH_2^+\}$. Para la capacidad de intercambio catiónico de los grupos superficiales de la quitina se ha encontrado un valor igual a 2.34 ± 0.3 eq kg^{-1} de quitina.

La Tabla V muestra los valores de las constantes de acidez de diferentes adsorbentes junto con los valores del pH_{PZC} . La quitosana se ha descrito por Muzzarelli (1973) como una base fuerte con un pK_a de 6.3 correspondiente a sus grupos aminos primarios.

Los valores obtenidos en este trabajo para la quitina son similares a los valores para otros sólidos orgánicos e inorgánicos. A partir de la curva de valoración, la superficie de la quitina se puede interpretar como una superficie que contiene grupos aminos secundarios con valores de pK_a de 4.40 y 6.45 correspondientes a los equilibrios de deprotonación de la amida primaria. Los valores obtenidos se encuentran dentro del rango observado para compuestos similares descritos en Martell y Smith (1989).

Tabla V.- Constantes de acidez para diversos grupos superficiales

Grupo	Fase	Disolución	pK_{a1}	pK_{a2}	pH_{PZC}
Reactivo	Sólida	Electrolítica			
Al-OH	γAl_2O_3 ^a	0.1M NaNO ₃	6.51	8.43	7.5
	$\gamma Al(OH)_3$ ^b	3.0M NaClO ₄	6.9	9.5	
Si-OH	Sílica gel ^b	0.1M NaClO ₄		6.8	
		0.5M NaClO ₄		7.2	
Ti-OH	Anatase ^b	3.0M NaClO ₄	4.98	7.8	6.4
Mn-OH	$Mn_7O_{13} \cdot H_2O$ ^a	0.1M NaNO ₃		6.8	
	MnO ₂ ^c	1.0M NaCl			1.5
---	Algas ^d	0.1M KNO ₃	≈ 4.5	≈ 9	
---	Quitosana ^e	1 M KNO ₃		6.3	
⊙	Quitina <i>este trabajo</i>	0.7m NaCl	4.40	6.45	5.38

^a Huang y Stumm (1973)

^b Schindler y Gamsjager (1972)

^c Balistrieri y Murray (1982)

^d Xue y Col. (1988)

^e Muzzarelli (1973)

- PESTICIDAS

Los pesticidas estudiados, lindano, dieldrín, endrín y heptaclor epóxido fueron suministrados por Supelco Inc. Bellefonte, PA, U.S.A. con una pureza del 99.9 %

Se prepararon disoluciones stock en hexano con concentraciones comprendidas entre 70 y 80 mg l⁻¹ de cada uno de los pesticidas, procediéndose a posteriores diluciones para el caso del dieldrín, endrín y heptaclor epóxido con el fin de facilitar la preparación de las disoluciones acuosas.

El hexano (Merck, para cromatografía) utilizado tanto para preparar las disoluciones stock como para la extracción de las muestras fue previamente purificado por destilación en vidrio recogiendo sólo la fracción que destila a 67-68°C. El cromatograma correspondiente no mostraba la presencia de impurezas que pudieran interferir en posteriores estudios. A partir de este momento y a lo largo de la discusión nos referiremos a él como hexano super.

- AGUA DE MAR

El agua de mar utilizada para todos los estudios procedía de Sardina del Norte, situada en la parte Nororiental de la isla de Gran Canaria, tomada mediante muestreadores de 10 l diseñados por el Deutsche Hydrographic Institute (DHI) (IOC/WMO/UNEP 1980), a una profundidad de 2 m. La salinidad del agua tomada, determinada a través de una sonda CTDS Valeport Serie 600 (Dartmouth, Devor, U.K.) es de $S = 36.52 ‰$. Para evitar el crecimiento bacteriano y la evaporación de las muestras de agua, se almacenaban en botellas color topacio a temperaturas de 4-5°C.

Previamente a la realización de los diversos estudios, el agua de mar se extraía haciendo uso de los muestreadores del tipo DHI por agitación eléctrica a 2500 rpm con 200 ml de hexano super. El agua extraída se filtraba a través de filtros de membrana de 0.45 μm (Schleicher & Schuell, Dassel, Germany) para eliminar la posible persistencia de materia orgánica e inorgánica particulada.

II.B.- METODOS EXPERIMENTALES

- *PREPARACION DEL MATERIAL DE TRABAJO*

Cuando se trabaja con pesticidas en el laboratorio, el análisis de las muestras contiene residuos en el rango de $\mu\text{g l}^{-1}$ y ng l^{-1} , por lo que se hace necesario una preparación escrupulosa del material a utilizar que debe ser de vidrio. El procedimiento de limpieza utilizado según la bibliografía correspondiente (EPA, 1980) consta de los siguientes pasos.

- 1.- Eliminación de los residuos superficiales inmediatamente después de su uso utilizando hexano.
- 2.- Hacer pasar un flujo de agua abundante.
- 3.- Enjuagarlo con detergente sintético (DECON) que no contenga ácidos grasos que puedan interferir en la determinación de los compuestos a analizar.
- 4.- Lavar con abundante agua.
- 5.- Enjuagar con mezcla crómica, para que con su efecto oxidante se eliminen trazas presentes.
- 6.- Lavar con agua destilada.
- 7.- Enjuagar con acetona, a continuación con acetona-hexano 50/50 v/v y hexano super.

8.- Mantener en la estufa a 200°C una noche. Para el material de vidrio volumétrico (pipetas) la estufa se sustituye por una corriente de aire caliente.

- DETERMINACION DE PESTICIDAS

Los métodos cromatográficos presentan la ventaja de combinar bajos límites de detección con facilidad en el manejo de las muestras. La cromatografía de gases en columna capilar, aparece hoy en día, como una de las técnicas analíticas con mayor sensibilidad para el estudio de pesticidas en los medios acuáticos. Los extractos en hexano de los pesticidas se determinaron utilizando un cromatógrafo de gases Perkin Elmer (Modelo 8500) acoplado a un detector de captura de electrones, ECD, con una fuente de emisión electrónica de Ni⁶³ y utilizando como columna cromatográfica una columna SPB-5, de 30 m de longitud y 0.25 mm de diámetro interno. La introducción de la muestra se realizaba por inyección directa (on-column) bajo las siguientes condiciones de trabajo: Gas portador, N₂ a una velocidad lineal de 25 cm³ min⁻¹, utilizando un programa isoterma de 200°C y con una temperatura del detector de 300°C.

Bajo estas condiciones de trabajo, la inyección repetitiva (once veces) de 1 µl del extracto del pesticida, producía un error en la determinación del área del pico cromatográfico inferior al 3 %, para cada uno de los compuestos analizados.

- ESTUDIOS DE ADSORCION Y DE DESORCION

Para el estudio de los procesos de adsorción y de acuerdo con la Figura 6, se añadía cantidades variables de los pesticidas utilizados de forma que su concentración acuosa fuera inferior al 50 % de su solubilidad máxima en agua (Tabla IV) . Los rangos seleccionados para cada pesticida son los siguientes:

lindano	1 - 700 $\mu\text{g l}^{-1}$
dieldrín	1 - 65 $\mu\text{g l}^{-1}$
endrín	1 - 65 $\mu\text{g l}^{-1}$
heptaclor epóxido	1 - 65 $\mu\text{g l}^{-1}$

Los experimentos se realizaban en tubos de centrifuga de vidrio Pyrex, con tapa de vidrio, de capacidad 40 ml. De acuerdo con los estudios previos realizados por otros autores (Di Toro y Col. 1982) este tipo de vidrio junto con el vidrio Corex solo retiene pequeñas cantidades de pesticida, por lo que su uso se aconseja en este tipo de trabajos. Las cantidades seleccionadas de los extractos en hexano de cada pesticida se añadían a los correspondientes tubos de centrifuga evaporándose el disolvente por corriente suave de N_2 y añadiendo 40 ml de agua de mar tratada como se indicó anteriormente (Figura 6). Los tubos se sitúan en un agitador orbital a 110 rpm a temperatura controlada, durante 24 horas, con lo cual se asegura la disolución y preequilibración del pesticida añadido. Cuando se utilizaban tiempos más largos de preequilibración, no se observaba una mayor cantidad de pesticida en la disolución acuosa.

A continuación se añadía la cantidad deseada de quitina de forma que la concentración final de la misma estuviera comprendida en el rango de 0.5-12 g l^{-1} . Este rango de concentración se corresponde con el rango utilizado en los estudios de sedimentos

ADSORCION

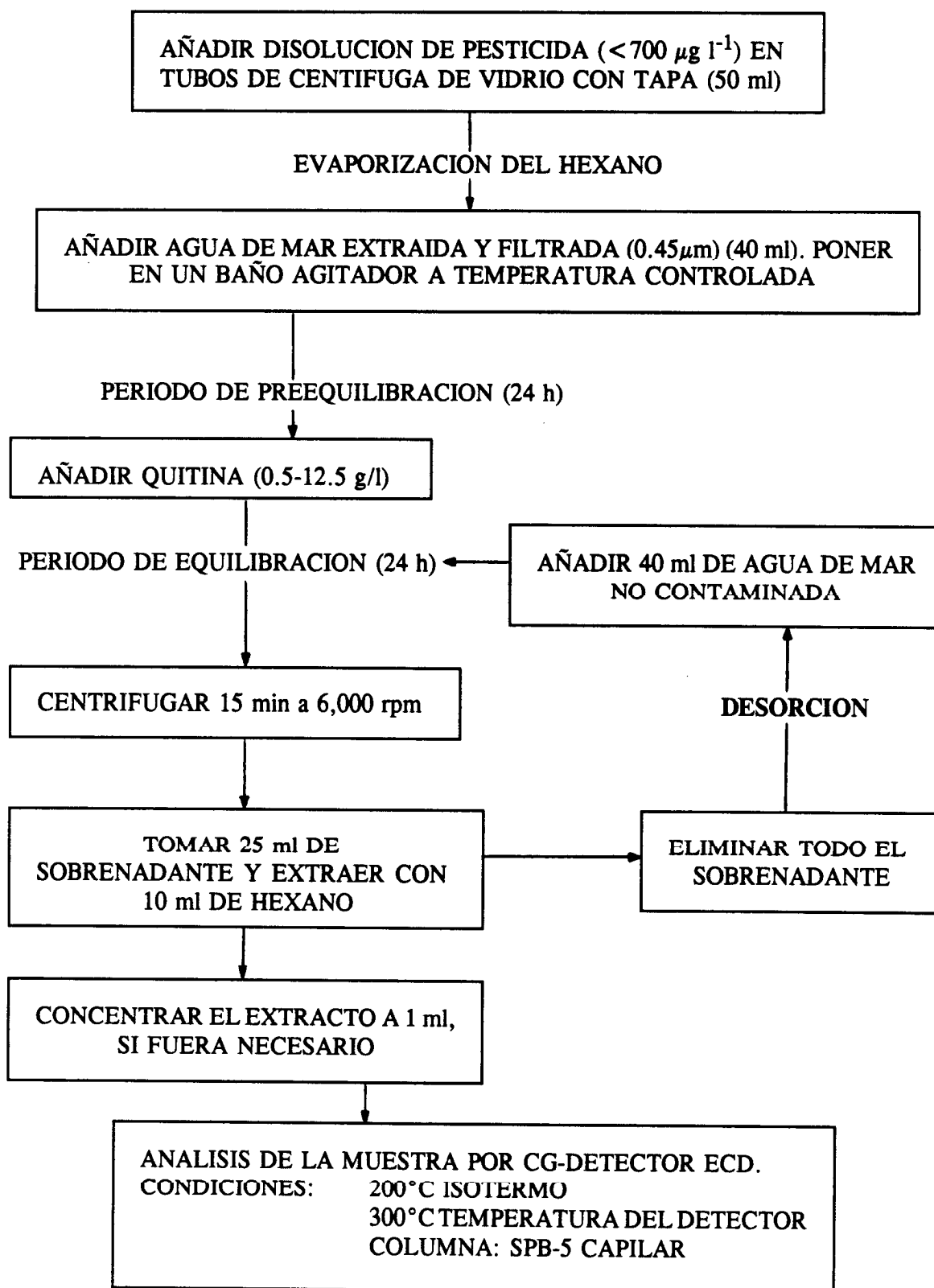


Figura 6.- Esquema de trabajo para estudios de sorción-desorción de elementos traza

y diversos adsorbentes realizados por otros autores simulando condiciones de los medios acuáticos.

De acuerdo con los estudios cinéticos, mostrados en el siguiente apartado, una vez añadida la quitina, la disolución mezcla se mantenía en agitación por un período de 24 horas con lo que se aseguraba la equilibración del pesticida entre la fase disuelta y adsorbida. Pasado el período de equilibración, la muestra se centrifugaba a 6000 rpm por un período de 15 minutos tomándose 25 ml del sobrenadante que se extraía en un embudo de decantación con 10 ml de hexano super. Para aquellos casos en los que era necesario, dados los niveles de concentración de trabajo, el extracto se concentraba hasta un volumen de 1 ml mediante concentración en rotavapor (Büchi 461) a 42°C y a un vacío controlado de 365-370 mmHg haciendo uso de un controlador de vacío Vacuubrand 24 EVC.

Los extractos obtenidos se guardaban en tubos de vidrio de 3 ml con tapa esmerilada en la nevera a 2-4°C, hasta el momento de su inyección en CG, que se realizaba lo antes posible con el fin de evitar evaporización y adsorción sobre las paredes del recipiente. Cada estudio se realizaba por triplicado inyectándose al menos tres veces cada uno de los correspondientes extractos.

La determinación de la concentración de cada pesticida se realizaba mediante la obtención de una curva de calibrado. Para ello se seguía el proceso anterior de igual forma, pero sin la adición de quitina, por triplicado y a cuatro concentraciones distintas para cada pesticida, dentro del rango a determinar. El factor de recuperación del método de trabajo determinado por comparación de la concentración obtenida siguiendo el proceso anteriormente descrito con el de la inyección directa de una disolución estándar de igual concentración a la del pesticida, resultó ser del 96% para el lindano, 97% para el dieldrín, 100% para el endrín y 94% para el heptaclor epóxido.

Este método de análisis permite compensar los errores que puedan aparecer en la determinación de los niveles de pesticidas en disolución acuosa (evaporización, adsorción sobre las paredes del cristal, variación de la solubilidad debido a cambios en las propiedades del medio, etc.) al realizarse en igualdad de condiciones la obtención de la curva de calibrado experimental y las muestras a determinar. Además, nos permite considerar que la diferencia entre la masa de pesticida añadida y la masa en la fase líquida al final, es el resultado de la adsorción por parte de la quitina ya que cualquier otro tipo de disminución de concentración en la fase acuosa es compensada por la realización de la curva de calibrado.

Para los estudios de desorción el proceso realizado era similar excepto que después de la equilibración y separación de todo el sobrenadante, éste era reemplazado por 40 ml de agua de mar libre de contaminante y dejado en equilibración en el agitador por un período de 24 horas (Figura 6). En aquellos casos en los que se deseaba realizar estudios de desorciones consecutivas este ciclo se repetía n veces.

- CINÉTICA DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN

El estudio de la interacción del pesticida con la quitina en agua de mar, requiere una evaluación de la velocidad a la cual se produce el proceso de partición. Para ello, en los experimentos destinados a la determinación de la velocidad del proceso de adsorción, el tiempo de agitación de una mezcla quitina-agua de mar y una cantidad determinada de pesticida se varía dentro del rango de unos pocos minutos hasta varios días. En los estudios de desorción, la adsorción de una relación fija pesticida-quitina se realiza n veces tomando como tiempo de equilibración el determinado en el estudio previo de adsorción. Para cada uno de ellos se realiza el correspondiente paso de desorción con tiempos de agitación comprendidos también entre unos minutos y varios días.

La representación gráfica de la cantidad adsorbida o de la cantidad que permanece en disolución en función del tiempo permitirá determinar la zona en la cual las condiciones de equilibrio se alcanzan en cada caso.

- EFECTOS DE LA VARIACION DE PARAMETROS FISICO-QUIMICOS

A.- Temperatura

Para el estudio del efecto que la temperatura de la disolución ejerce sobre los coeficientes de partición de adsorción-desorción se repiten los procesos experimentales de adsorción y desorción a diversas temperaturas, haciendo uso para ello de un baño termostático agitador capaz de controlar la temperatura en el rango de 5 a 60°C con una precisión de 0.1°C.

B.- pH

El pH de la disolución de agua de mar se ajusta por la adición de la mínima cantidad de disoluciones de HCl y NaOH, en el rango 1-9. pH superiores se descartan dada la descomposición de los pesticidas organoclorados a pH altamente básicos (Lee y Col., 1982)

La medida del pH del agua de mar se realiza utilizando una disolución tampón Tris-agua de mar y trabajando en la escala de protones libres (Millero, 1986). Para ello se determina la f.e.m. de la disolución entre un electrodo de vidrio (Ross) y un electrodo de referencia de Calomelanos conectados a un pHmetro Crison utilizando la ecuación (11) para determinar el pH.

C.- Salinidad

La salinidad del agua de mar se modifica por dilución del agua original con agua destilada Milli Q (Millipore) con objeto de obtener concentraciones en el rango de 5‰ - 36.5‰. Este agua se utiliza en los estudios de adsorción y de desorción al objeto de determinar el efecto de la concentración salina en los coeficientes de partición.

III.- RESULTADOS

III. - RESULTADOS

III.A. - LINDANO

III.A.1. - CINETICA DE ADSORCION-DESORCION

El estudio de la interacción del lindano con la quitina en sistemas de aguas oceánicas requiere la evaluación de la velocidad a la que se produce el proceso de partición. De forma específica, se hace necesario determinar la rapidez con la que se alcanza el equilibrio entre el pesticida adsorbido en la fase particulada y el disuelto en la fase acuosa. Los trabajos previos en una gran variedad de compuestos orgánicos (Wahid y Sethunathan, 1978; Paris y Col., 1978; Di Toro y Col., 1982) sugieren que el proceso de partición para la adsorción física en sedimentos y diferentes materiales particulados se produce de forma rápida (horas). El objetivo del presente estudio era determinar los períodos de tiempo requeridos para que el isómero γ -HCH se aproximase al equilibrio tanto durante el proceso de adsorción como en el de desorción. De esta forma, los estudios experimentales se han realizado para tiempos de equilibración de corto alcance (≤ 24 horas) y de largo alcance (1-5 días).

a) Efecto del tiempo de adsorción en el coeficiente de partición de la adsorción

El enlace de las moléculas orgánicas a diferentes tipos de sedimentos puede implicar un proceso en dos pasos según sugirieron Huang y Liao (1970) al estudiar la adsorción de una serie de compuestos orgánicos en montmorillonita. El primer paso es una rápida adsorción sobre la superficie de las partículas externas que tiene lugar en cuestión de minutos o menos, y el segundo, correspondiente a un proceso de migración más lenta de las moléculas orgánicas en el interior de los espacios entre capas. La proporción de este segundo

paso de migración sobre los sitios internos depende del tamaño, conformación y polaridad de la molécula orgánica. Los resultados para la partición de $187.5 \mu\text{g l}^{-1}$ de lindano sobre 6.25 g l^{-1} de quitina en función del tiempo de equilibración se muestra en la Figura 7 para períodos que van desde 2 minutos hasta 72 horas. Los resultados sugieren una ligera disminución en la concentración de lindano en fase acuosa durante el primer par de horas. Esto puede estar relacionado con la migración en la fase sólida. Sin embargo, en aproximadamente 3 horas el proceso de adsorción está prácticamente terminado. Tiempos superiores de adsorción no muestran que se produzca un incremento apreciable en la cantidad adsorbida.

Los resultados de estos experimentos vienen confirmados por un gran número de estudios de adsorción de compuestos orgánicos entre sedimentos y fases acuosas. Estudios de adsorción con paratión (Wahid y Sethunathan, 1978), mezclas de aroclor (Steen y Col., 1978), lindano (Lotse, 1968; Boucher y Lee, 1972) sugieren que el proceso se completa en menos de una hora. En estos casos, los procesos de adsorción son el resultado de una interacción física débil entre las moléculas orgánicas y la superficie de las partículas adsorbentes (Hamaker y Thompson, 1972). Por otro lado, se ha observado que para algunos sustratos porosos, como por ejemplo el carbón activo (Crittenden y Weber, 1978) y en algunos sedimentos (Witkowski y Col., 1988), la cinética de reacción aparece controlada por la velocidad de difusión de las moléculas orgánicas por el interior de las partículas. Este proceso de difusión es importante en la retención de pesticidas por arcillas floculadas (Hake y Col., 1968). En el caso del proceso de adsorción de lindano por la quitina en el agua de mar se muestra que aunque aparece un ligero efecto del tiempo de adsorción sobre el coeficiente de partición en cortos períodos de tiempo, el efecto es despreciable para tiempos superiores a 3 horas que serían suficientes para alcanzar condiciones de verdadero equilibrio. No obstante, para asegurar condiciones de equilibrio real los estudios conducentes a la

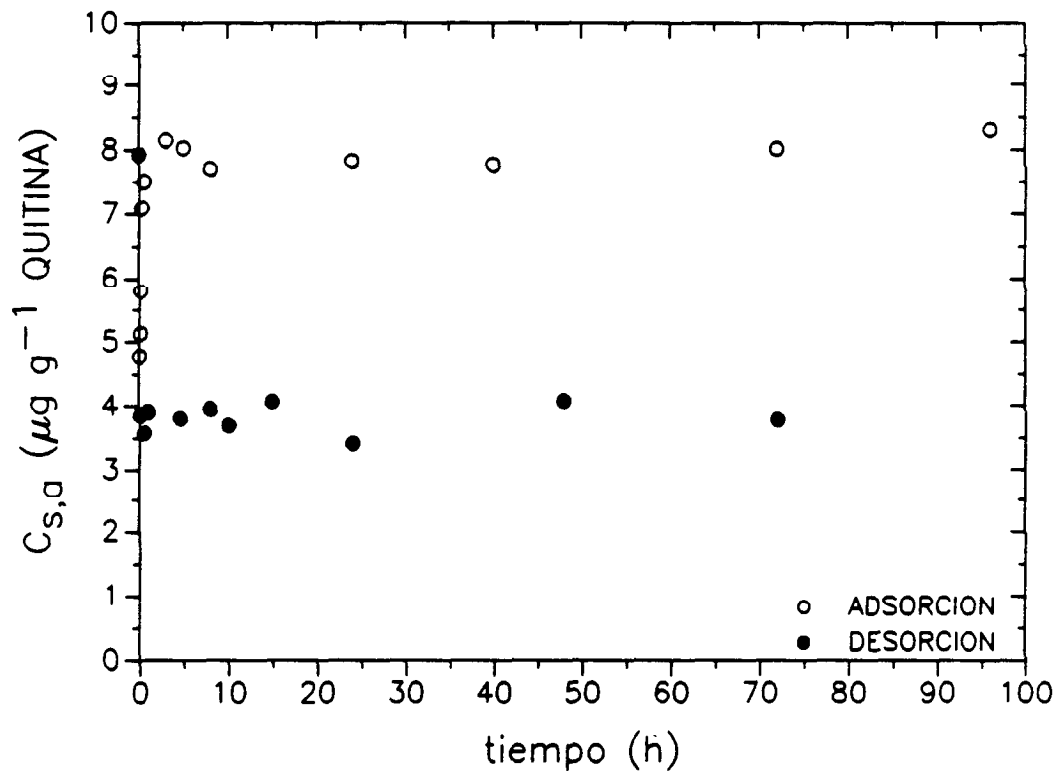


Figura 7.- Cinéticas de los procesos de adsorción y desorción para una concentración inicial de $187.5 \mu\text{g l}^{-1}$ de lindano en 6.25 g l^{-1} de quitina en agua de mar

determinación de coeficientes de partición se realizaron utilizando un tiempo de equilibración para la adsorción de 24 horas.

b) Efecto del tiempo de desorción en los coeficientes de partición de desorción

Un objetivo importante del presente estudio era el conocimiento de la reacción de desorción de los pesticidas organoclorados seleccionados, ya que se dispone de muy poca información respecto a tal proceso. Los experimentos de la cinética de reacción pretenden examinar el efecto del tiempo de desorción, t_d , en las concentraciones en fase acuosa y en la quitina y sobre los coeficientes de partición de la desorción. Los resultados, por triplicado, para la desorción del lindano (C_i en el proceso de adsorción = $187.5 \mu\text{g l}^{-1}$) que previamente había sido adsorbido por un período de 24 horas, en función del tiempo de desorción, se muestra en la misma Figura 7. Estos datos indican que la desorción está prácticamente finalizada en unos pocos minutos y que tiempos de desorción mayores (hasta 72 horas) no producen efectos apreciables sobre la cantidad desorbida. Es importante esta observación para la posterior interpretación de la extensión en que se produce la reversibilidad del proceso de adsorción del lindano. Al igual que en el caso de la adsorción se toma como tiempo de equilibración para el proceso de desorción, 24 horas, por un lado, para asegurar un completo equilibrio de desorción y por otro lado, por la facilidad experimental de dicho tiempo.

III.A.2.- EFFECTO DE LA CONCENTRACION. ISOTERMAS

a) INTRODUCCION

La caracterización y cuantificación del proceso de adsorción requiere información relativa a la naturaleza y estado del equilibrio termodinámico que conduce a dicho proceso. Este equilibrio se manifiesta como la distribución final del contaminante entre la fase sólida o estado adsorbido y la fase acuosa o estado disuelto. La relación que describe al equilibrio, es lo que se conoce con el nombre de isotermas de adsorción. Las relaciones utilizadas de forma más frecuente para describir los equilibrios de partición son las siguientes:

Isotermas lineales

El modelo más simple para describir el proceso de partición es tratar la distribución del soluto entre la fase sólida y fase acuosa como lineal

$$C_s = K_p C_w \quad (13)$$

donde C_s , es la concentración de pesticida adsorbido por gramo de fase sólida expresado en $\mu\text{g g}^{-1}$, y C_w , es la concentración de pesticida en la fase líquida expresado en $\mu\text{g l}^{-1}$. K_p es el coeficiente de partición de equilibrio expresado en l g^{-1} .

Las isotermas lineales se han aplicado a un gran número de sistemas sólido-soluto-agua, desde compuestos neutros, incluyendo hidrocarburos aromáticos policíclicos (Karickhoff y Col., 1979; Means y Col., 1980), hidrocarburos halogenados (Chiou y Col., 1979, 1984; Schwarzenbach y Westall, 1981) y diferentes pesticidas (Briggs, 1981) para el rango de concentraciones encontrado típicamente en las aguas naturales y oceánicas. Es importante indicar, que este comportamiento lineal sólo será válido en el rango de concentración indicado y que la extrapolación de los parámetros que se derivan a partir del

tratamiento lineal puede ser, sin embargo, totalmente inapropiada. El modelo lineal da lugar a un tratamiento matemático sencillo y permite la comparación de las respuestas de adsorción para diversos sistemas soluto-sólido basados en medidas de sus propiedades constitutivas. Uno de tales métodos sugiere que el equilibrio de partición se puede estimar por la relación del contenido de carbono orgánico, f_{oc} , de la fase sólida (suelos, sedimentos o diverso material particulado) y la lipofilidad del compuesto expresada por ejemplo por el coeficiente de partición octanol-agua, K_{ow} , del soluto en cuestión. De esta forma, se han derivado empíricamente relaciones matemáticas entre K_p , K_{oc} (coeficiente de partición normalizado por la fracción en peso de carbono orgánico que posee la fase sólida, f_{oc}) y K_{ow} para varios tipos de compuestos y adsorbentes naturales.

$$K_p = f_{oc} K_{oc} = f_{oc} b (K_{ow})^a \quad (14)$$

Los valores para a y b (Tabla II) incluyen $a = 1.0$, $b = 0.48 \cdot 10^{-6}$ para hidrocarburos aromáticos policíclicos; $a = 0.52$, $b = 4.4 \cdot 10^{-6}$ para una gran variedad de pesticidas y, $a = 0.72$, $b = 3.2 \cdot 10^{-6}$ para bencenos clorados y con grupos alquilo. Sobre esta base se puede concluir que los valores de a y b están determinados en primer lugar por el tipo de compuesto para los cuales se establece la relación y solo en una pequeña proporción por el tipo de adsorbente natural utilizado para un medio de propiedades fisicoquímicas características. De esta forma estas relaciones son de gran utilidad para predecir coeficientes de partición de equilibrio de un gran número de compuestos orgánicos hidrofóbicos neutros entre el agua y adsorbentes naturales de diversos orígenes. Debemos tener en cuenta, tal y como indicábamos en la Introducción, que cuando el contenido en carbono orgánico es muy alto o muy bajo y los pesticidas utilizados puedan ionizarse, la utilización del K_{oc} para estimar el K_p puede estar sujeto a error. En el caso de la quitina, con un alto contenido en carbono orgánico ($f_{oc} = 40\%$), la utilización del K_{oc} para la determinación del K_p no sería correcto.

Isotermas no lineales

Las dos relaciones más comunes para describir sistemas que muestran comportamiento de partición no lineal son las isotermas de Langmuir y Freundlich. La isoterma de Langmuir tiene la forma

$$C_s = \frac{b K_L C_w}{1 + K_L C_w} = \frac{b C_w}{C_w + K_L^{-1}} \quad (15)$$

donde b , es la concentración máxima de soluto adsorbido sobre la fase sólida (capacidad de la monocapa) expresado en $\mu\text{g g}^{-1}$ y K_L es la constante de adsorción de Langmuir relacionada con la entalpía del proceso (l g^{-1}).

Si los sitios sobre los que se produce la adsorción para un sistema determinado exhiben una distribución de energías de adsorción, Sips (1950) mostró que para tales sistemas se puede aplicar la ecuación de la isoterma de adsorción de Freundlich. Esta isoterma viene dada por la ecuación

$$C_s = K_F C_w^{1/n} \quad (16)$$

donde K_F es la constante de Freundlich, relacionada con la capacidad de adsorción, y $1/n$ es una constante relacionada con la intensidad de la adsorción.

Los resultados de los experimentos de adsorción de pesticidas en grandes rangos de concentración aparecen generalmente descritos a través de la ecuación de la isoterma de Freundlich (Calvet y Col., 1980 b). Esta ecuación es una expresión estrictamente empírica (Hamaker y Thompson, 1972; Calvet y Col., 1980 a). Sin embargo, en los sistemas de pesticidas que interaccionan con suelos y material particulado diverso, en los que pueden actuar varios tipos de mecanismos de adsorción, debido a que las propiedades de los sitios de adsorción deben esperarse que sean heterogéneas, la ecuación dada por la isoterma de

adsorción de Freundlich se prefiere a priori sobre la ecuación de la isoterma de adsorción de Langmuir: la primera ecuación da cuenta en cierto sentido de la heterogeneidad de la superficie, mientras la isoterma de Langmuir asume sitios de adsorción uniformes.

La evaluación de los parámetros de la isoterma para las ecuaciones de Langmuir y Freundlich es algo más difícil que para la isoterma lineal. Esta evaluación se puede facilitar por el uso de ecuaciones linealizadas, una de las cuales para la ecuación de Langmuir es

$$\frac{1}{C_s} = \frac{1}{b} + \frac{1}{K_L b} \frac{1}{C_v} \quad (17)$$

La ecuación parabólica de Freundlich se puede linealizar logarítmicamente para la determinación de los coeficientes para dar

$$\log C_s = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_v \quad (18)$$

El proceso inverso al de la adsorción es el de desorción. Las moléculas del soluto adsorbido sobre la fase sólida pueden ser liberadas a la disolución como resultados de cambios en las condiciones del sistema. Estos cambios que pueden dar lugar a variaciones en la distribución en las fases incluyen la disminución en la concentración de soluto en la fase acuosa, aumento de la concentración de partículas sólidas y cambios en la composición o temperatura de la disolución de trabajo. Muchos modelos aproximados asumen que las isotermas de adsorción y de desorción son coincidentes, es decir, el proceso de adsorción es completamente reversible. Esta afirmación simplifica la modelación y la cantidad de datos a estudiar, pero no se puede garantizar para todos los sistemas soluto orgánico-fase sólida. Algunos investigadores han mostrado desorciones que implican histéresis o no reversibilidad respecto a las correspondientes reacciones de adsorción (Di Toro y Col., 1982; Miller y Werber, 1984). Las reacciones de adsorción que implican histéresis son más difíciles de definir experimentalmente y añaden complejidad a los procesos de simulación.

b) ISOTERMAS DE ADSORCION

Los resultados para las medidas de adsorción del lindano en quitina en agua de mar se muestran en la Figura 8. La concentración inicial de lindano varía entre $1 \mu\text{g l}^{-1}$ a $700 \mu\text{g l}^{-1}$ para concentraciones de quitina en el rango de 2.5 a 12 g l^{-1} . Solo se presenta la media de los resultados de las muestras por triplicado, ya que los puntos individuales casi son coincidentes (la concentración medida en la fase líquida de las muestras por triplicado siempre diferían unas de otras en menos del 3 %). Se observa en primer lugar, que las isotermas de adsorción del lindano se pueden describir a través de la isoterma de adsorción de Freundlich (Ecuación 16) y en segundo lugar, una tendencia general de disminución de los coeficientes de partición conforme aumenta la concentración de la quitina, coincidiendo con lo indicado para otros procesos de adsorción pesticidas-sólido (O'Connor y Connolly, 1980). Haciendo uso de la ecuación linealizada de Freundlich (ecuación 18) los parámetros K_F y $1/n$, así como la correlación de los mismos para las distintas concentraciones de quitina se muestran en la Tabla VI.

Como se indicaba en la introducción anterior, cuando las concentraciones iniciales de lindano son inferiores a un valor determinado, en este caso $450 \mu\text{g l}^{-1}$ se puede correlacionar los datos a través del modelo lineal, ecuación (13), obteniéndose los valores correspondiente para el coeficiente de partición lineal K_a , resumidos en la Tabla VI. En la misma Tabla, se muestra además los correspondientes parámetros b y K_L para el lindano, a las distintas concentraciones, determinados por la linealización dada en la ecuación (17). Se obtiene un mejor coeficiente de correlación r cuando los datos se tratan con la ecuación (18) de Freundlich que con la ecuación (17) de Langmuir, lo que muestra la aplicabilidad de este modelo para el caso de pesticidas adsorbidos en material particulado. Esto se confirma por el hecho de que si la isoterma de Langmuir se cumpliera, la representación del

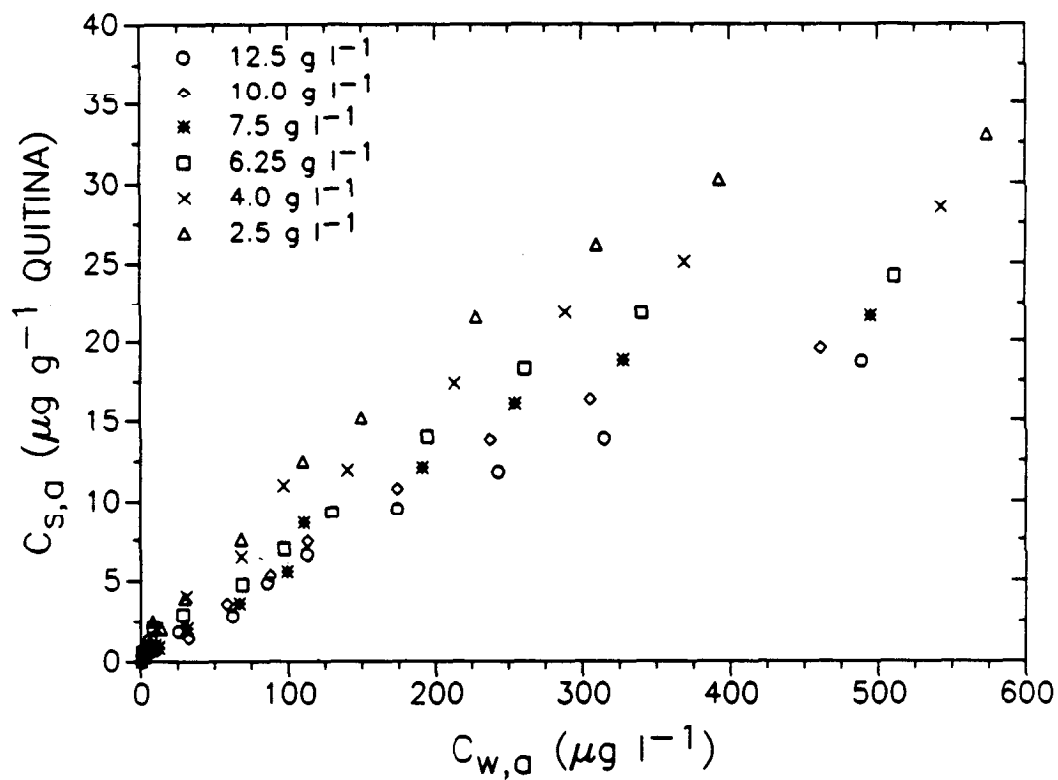


Figura 8.- Isothermas de adsorción de lindano en el rango de concentraciones de $1 \mu\text{g l}^{-1}$ a $700 \mu\text{g l}^{-1}$ para diferentes concentraciones de quitina (2.5 g l^{-1} - 12.5 g l^{-1}) en agua de mar. Tiempo de equilibración = 24 h

Tabla VI.- Valores de los parámetros en las ecuaciones de las isothermas lineales (Ec. 13), de Freundlich (Ec. 18) y de Langmuir (Ec. 17) a partir de las isothermas de adsorción obtenidas experimentalmente para el lindano.

	ISOTERMA LINEAL *		ISOTERMA DE FREUNDLICH			ISOTERMA DE LANGMUIR		
	K_a ($l\ g^{-1}$)	r	K_F ($l^{1/n}\ g^{-1/n}$)	1/n	r	$K_L/10^{-3}$ ($l\ g^{-1}$)	b ($\mu g\ g^{-1}$)	r
[QUITINA] $g\ l^{-1}$								
2.5	0.0801 ± 0.004	0.989	0.354 ± 0.06	0.750 ± 0.04	0.992	4.6661 ± 6.38	41.93 ± 25.29	0.980
4	0.0673 ± 0.004	0.989	0.258 ± 0.06	0.776 ± 0.05	0.986	3.1251 ± 5.05	44.13 ± 29.28	0.934
6.25	0.0621 ± 0.003	0.992	0.183 ± 0.05	0.807 ± 0.05	0.999	10.546 ± 11.6	5.327 ± 1.385	0.929
7.5	0.0596 ± 0.002	0.994	0.145 ± 0.03	0.820 ± 0.05	0.995	17.535 ± 14.9	7.302 ± 3.834	0.909
10	0.0551 ± 0.002	0.996	0.103 ± 0.02	0.878 ± 0.04	0.989	16.747 ± 30.6	2.896 ± 0.818	0.871
12.5	0.0480 ± 0.002	0.992	0.099 ± 0.03	0.874 ± 0.06	0.976	12.560 ± 4.31	8.88 ± 3.25	0.955

* Valores correspondientes a concentraciones iniciales menores de $450\ \mu g/l$ de lindano

coeficiente de partición S

$$S = \frac{C_s}{C_w} = K_L (b - C_s) \quad (19)$$

frente a la cantidad adsorbida, debería dar una línea recta. La Figura 9, muestra para una concentración de quitina de 4 g l^{-1} , 6.25 g l^{-1} y 10 g l^{-1} que esto no es cierto para ninguna de las isothermas medidas.

Debido a la naturaleza porosa que presenta en general el material particulado, el proceso de adsorción puede producirse en diferentes sitios en función de la accesibilidad a los mismos y de las propiedades moleculares que los caractericen. En base a esto, en una primera aproximación podemos hacer una clasificación de los sitios en clases y tipos. La clase nos indica la localización del sitio. Los sitios de clase 1 están localizados en la superficie externa y los sitios de clase 2, dentro de los agregados porosos de las superficies internas (Greenland y Mott, 1978). La distinción entre estas dos clases de sitios se basa puramente en diferencias de accesibilidad. A nivel molecular, las propiedades de cada sitio dentro de cada clase se esperan que sean heterogéneas, por lo que se ha hecho una distinción entre diferentes tipos de sitios (tipo A y B). Sobre esta base, se describieron las medidas experimentales como la suma de dos isothermas de Langmuir cubriendo la adsorción en dos tipos de sitios (sitios A y B) que tienen propiedades diferentes a nivel molecular

$$C_s = C_{s,A} + C_{s,B} = \frac{b_A K_{L,A} C_w}{1 + K_{L,A} C_w} + \frac{b_B K_{L,B} C_w}{1 + K_{L,B} C_w} \quad (20)$$

en la que los subíndices A y B se refieren a los tipos de sitios A y B respectivamente. Los sitios A y B se consideran diferentes a nivel molecular y por lo tanto originan diferentes valores de K_L . Las isothermas de adsorción medidas se ajustaron a la ecuación (20) utilizando el método de interpolación descrito por Sposito (1982).

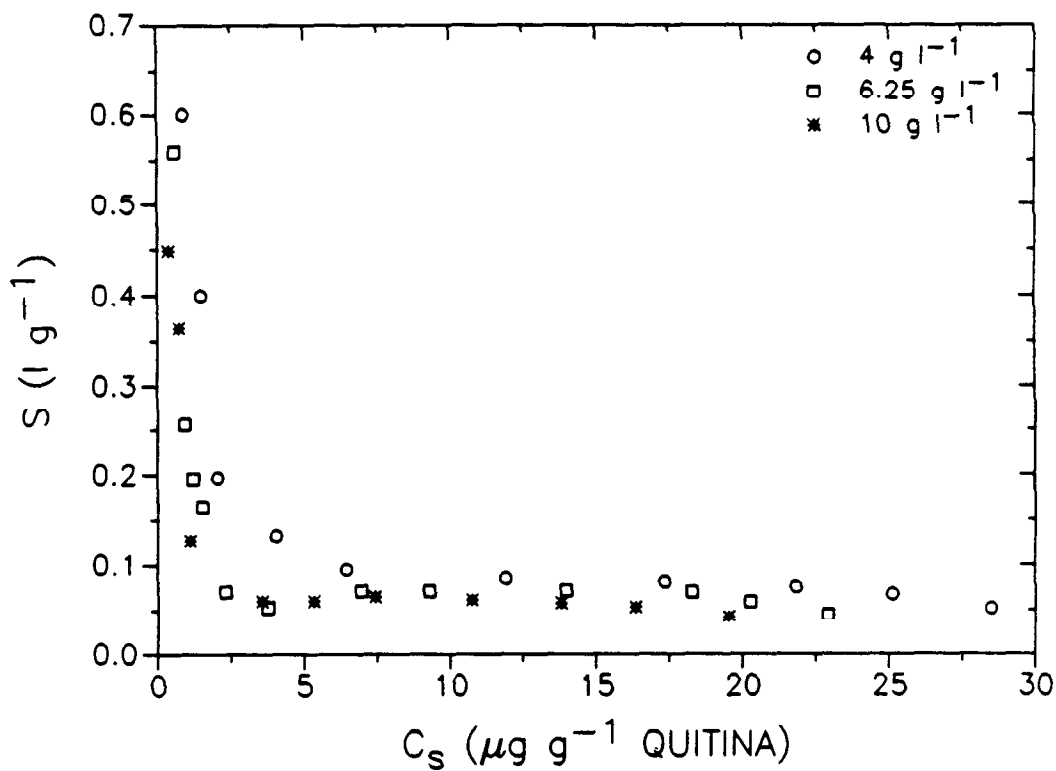


Figura 9.- Representación del coeficiente de partición S frente a la concentración de lindano adsorbida para diferentes concentraciones de quitina utilizando los datos de la Figura 8

Los valores optimizados de los parámetros de la ecuación (20) están recogidos en la Tabla VII. Concluimos que las isothermas de adsorción medidas pueden ser descritas de forma apropiada a través de la ecuación (20). Sin embargo, esto no es indicativo para la existencia de sólo dos sitios de adsorción en la quitina. Mientras los valores de $K_{L,B}$ y $K_{L,A}$ se pueden considerar constantes teniendo en cuenta sus desviaciones estándares, los parámetros de capacidad máxima en los sitios tipo *A* y *B* muestran una tendencia a disminuir al aumentar la concentración de quitina, indicando de esta manera que el proceso correspondiente se ve afectado por la concentración de quitina que este presente en el medio en cada caso.

c) ISOTERMAS DE DESORCION

Una mayor información respecto al mecanismo del proceso de adsorción se puede obtener a través del estudio del proceso de desorción del lindano que se libera de la quitina contaminada. La Figura 10 ilustra las isothermas de desorción del lindano previamente adsorbido en diferentes concentraciones de quitina según la Figura 8. La reacción de adsorción aparece en la bibliografía descrita tanto como un proceso reversible como irreversible (Pierce y Col., 1971; Picer y Col., 1977; Karickhoff, 1979; Roger y Col., 1980). Mientras la mayor parte de los modelos teóricos asumen condiciones de equilibrio dinámico y completa reversibilidad, esta suposición es dudosa para el caso de compuestos hidrofóbicos, como lo es el lindano. Los coeficientes de partición para las isothermas de desorción lineal para la mayor parte de las concentraciones de quitina estudiadas 2.5 g l^{-1} - 12.5 g l^{-1} muestran una irreversibilidad significativa. Los coeficientes de partición de la adsorción son de forma general menores (valores de K_a desde 0.08 a 0.045 l g^{-1}) que los coeficientes de partición de la desorción (valores de K_d desde 0.435 a 0.634 l g^{-1}) (Figura 11 y Tabla VIII).

Tabla VII.- Valores de los parámetros para la ecuación suma de dos isotermas de adsorción de Langmuir (Ec. 20) (en paréntesis, las desviaciones estándares)

[QUITINA] g l ⁻¹	b _A (μg g ⁻¹)	b _B (μg g ⁻¹)	K _{L,A} /10 ³ (l g ⁻¹)	K _{L,B} /10 ³ (l g ⁻¹)
2	1.398(0.56)	60.91(9.2)	133.13(259)	1.919(0.6)
4	2.071(0.31)	57.80(8.2)	389.55(148)	1.801(0.3)
6.25	1.213(0.22)	51.51(7.6)	626.98(185)	1.736(0.4)
7.5	1.175(0.42)	55.65(5.8)	403.8(165)	1.976(0.3)
10	0.941(0.14)	53.65(4.2)	673.63(173)	1.780(0.2)
12.5	0.611(0.41)	49.49(6.2)	237.93(185)	1.720(0.4)
1000 g/l *1	0.010(0.002)	10(1)	40(10)	0.07(0.01)
1000 g/l *2	0.007(0.003)	4.1(0.5)	30(10)	0.08(0.01)

* Valores para los pesticidas cianazina (1) y metribuzina (2) adsorbidos a arenas arcillosas calcáreas (Boesten y Col., 1988).

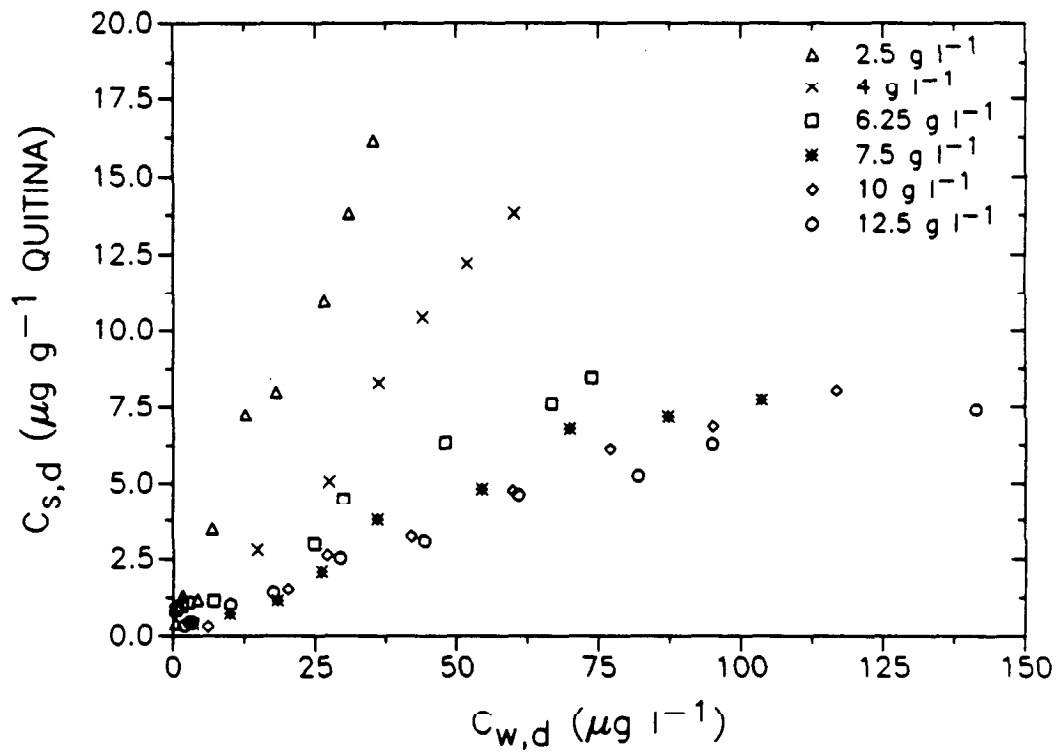


Figura 10.- Isotermas de desorción de lindano a diferentes concentraciones de quitina correspondientes con los procesos de adsorción mostrados en la Figura 8. El tiempo de equilibración es de 24 h.

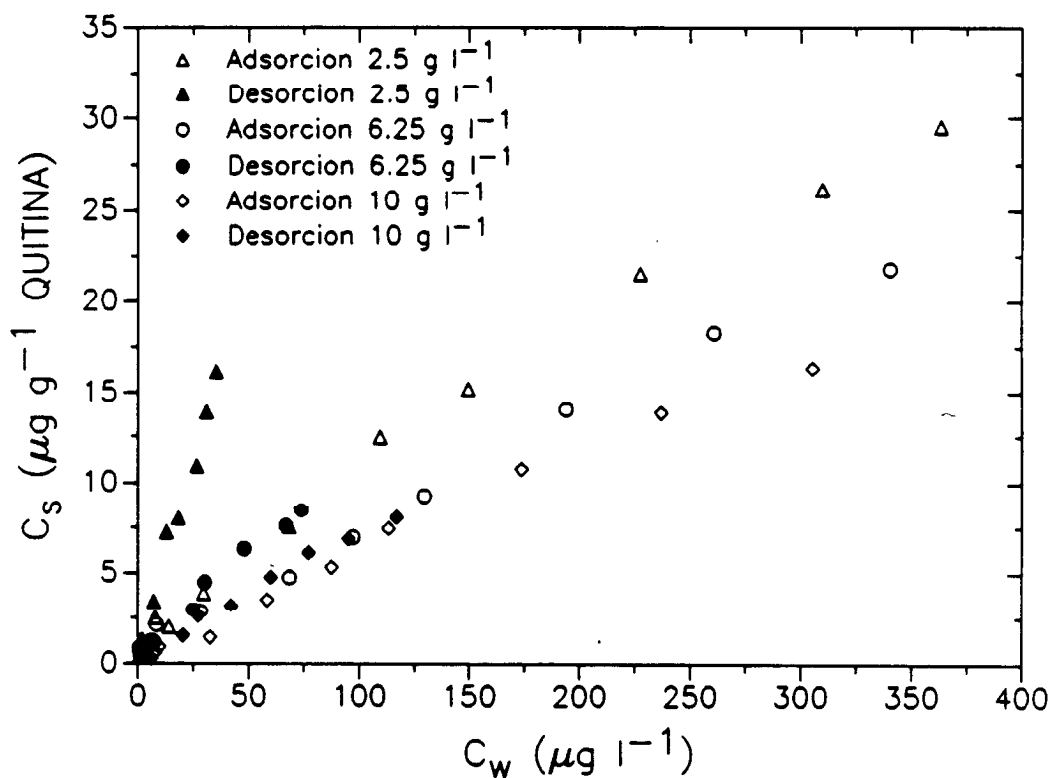


Figura 11.- Isothermas de adsorción y desorción de lindano para concentraciones de quitina de 2.5, 6.25 y 10 g l⁻¹. La irreversibilidad del proceso es relevante a bajas concentraciones, mientras que a concentraciones de 10 g l⁻¹ de quitina, el proceso se convierte en reversible

Tabla VIII. Parámetros de las isothermas lineales de adsorción, desorción e índice de irreversibilidad para diferentes concentraciones de lindano

[QUITINA] g l ⁻¹	ADSORCION	DESORCION	INDICE DE IRREVERSIBILIDAD
	K _a	K _d	K _d /K _a
2.5	0.07958 ± 0.0039	0.43529 ± 0.018	5.4694 ± 0.04
4	0.06682 ± 0.0038	0.23633 ± 0.028	3.5369 ± 0.21
6.25	0.06207 ± 0.0027	0.10610 ± 0.004	1.7094 ± 0.01
7.5	0.05960 ± 0.0019	0.08907 ± 0.006	1.4945 ± 0.06
10	0.05508 ± 0.0017	0.07416 ± 0.004	1.3435 ± 0.03
12.5	0.04601 ± 0.0018	0.06341 ± 0.002	1.3785 ± 0.01

Un índice útil para definir la reversibilidad del proceso de adsorción-desorción es la relación de los coeficientes de partición de la desorción respecto a la adsorción, K_d/K_a , que se aproxima a la unidad para una reversibilidad completa y que aumentará conforme aumenta la irreversibilidad. En la Figura 12 se muestra la dependencia de los coeficientes de partición respecto a la masa de quitina investigada en este estudio para la adsorción-desorción de lindano. En base a la aparente relación exponencial observada en la Tabla VI para estos coeficientes de adsorción, los resultados aparecen representados utilizando logaritmos de ambos parámetros, obteniéndose un grado de linealidad alto (coeficiente de correlación $r = 0.992$, para un 95% de confianza). El valor de la pendiente es de -0.238 ± 0.015 , indicando, aproximadamente, que un aumento de un orden de magnitud en el coeficiente de partición se produce por una disminución en la concentración de quitina de 4-5 órdenes de magnitud.

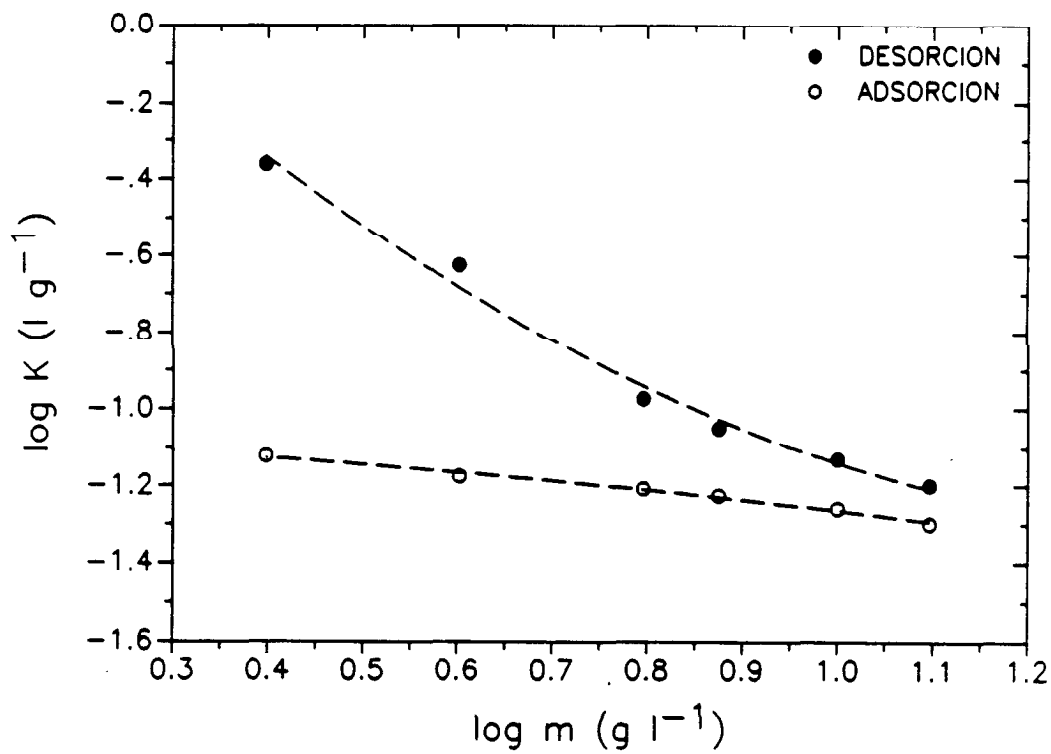


Figura 12.- Dependencia logarítmica de los coeficientes de partición de los procesos de adsorción y desorción del lindano respecto a la masa de quitina en equilibrio.

Como se puede observar en la Figura 12 y en la Tabla VIII, el proceso de adsorción se aproxima a un comportamiento reversible cuando están presentes altas concentraciones de quitina ($> 10 \text{ g l}^{-1}$). El comportamiento de los coeficientes de partición de adsorción, K_a , y de desorción, K_d , como función de la concentración de quitina es complejo. Se aproxima uno a otro a altas concentraciones de adsorbente y ambos disminuyen conforme la masa aumenta. Sin embargo, el coeficiente de partición de desorción varía de una forma más marcada que el coeficiente de partición de adsorción.

Este tipo de comportamiento de la adsorción de compuestos orgánicos aparece recogido en la bibliografía existente (O'Connor y Connolly, 1980) no limitado solamente a compuestos orgánicos sino aplicables al caso de metales traza y radionúclidos y adsorbentes incluyendo sedimentos, suelos, arcillas y lodos procedentes de aguas residuales, en las que se observa que los coeficientes de partición lineales varían inversamente con la concentración de sólidos en el sistema.

Debemos indicar que un estudio como el realizado en este trabajo para diferentes concentraciones de adsorbente (quitina) tanto para el proceso de adsorción como para el de desorción no aparece en ningún trabajo de la bibliografía consultada, excepto los trabajo de Di Toro y Col. (1982) para la adsorción de hexaclorobifenilo en sedimentos procedentes de la Bahía de Hudson.

Se han realizado diversos estudios conducentes a justificar la no reversibilidad del proceso de adsorción-desorción y la dependencia de los coeficientes de partición con la concentración de partículas. Rao y Davidson (1980) sugirieron que las causas de la histéresis eran debidas a:

- 1.- Errores experimentales en algunos aspectos del método

2.- A la no obtención de las condiciones de equilibrio durante la adsorción

3.- A transformaciones químicas o microbiológicas de los adsorbatos durante el experimento

En los trabajos realizados sobre la adsorción de lindano en sedimentos de aguas naturales, Lotse y Col. (1968) indican que la degradación del lindano es despreciable en los tiempos de trabajo utilizados. Por su parte, Di Toro y Col. (1982) modificaron los experimentos de adsorción y de desorción de HCBP para comprobar el efecto de estos factores y concluyeron que no eran la causa de la histéresis.

Gschwend y Wu (1985) y Backer y Col. (1986) han sugerido que el material orgánico en suspensión y las macromoléculas disueltas pueden explicar totalmente el efecto de la concentración de partículas sólidas y los fenómenos de adsorción irreversibles observados. Todo esto sugiere que la especiación medioambiental de equilibrio de los compuestos orgánicos hidrofóbicos deberían incluir tres fases: una fase disuelta, una fase adsorbida a partículas no sedimentables o macromoléculas y una fase adsorbida a partículas sedimentables. Sin embargo, Jaffe (1986) y Witkowsky y Col. (1988) demostraron para el malation y el aroclor 1242, respectivamente, que el efecto de la histéresis no es atribuible de forma exclusiva a la presencia de partículas en suspensión.

Caron y Col. (1985), Chiou y Col. (1986) y Chin y Col. (1990) mostraron que la presencia de macromoléculas orgánicas disueltas o en suspensión en las aguas naturales, podía explicar el efecto del sólido, pero sólo para sustancias orgánicas altamente hidrofóbicas con K_{ow} mayores que 10^5 . Así, para el caso del lindano sólo un 0.76 % del compuesto en la fase acuosa se podía encontrar asociado con materia orgánica disuelta. La adsorción de COHs con $K_{ow} < 10^5$ (lindano, $\log K_{ow} = 3.72$) es relativamente insensible al tipo y concentraciones medioambientales observadas para el material orgánico disperso en la fase acuosa. En los experimentos llevados a cabo utilizando quitina lavada de acuerdo con

Gschwend y Wu (1985) y de la forma descrita en la sección experimental para eliminar partículas suspendidas y macromoléculas disueltas, no se producían efectos significantes sobre las isotermas de adsorción y de desorción del lindano en quitina, como se muestra en la Figura 13. Como estudiaremos a continuación, cuando se modificaban otros factores tales como la temperatura y la salinidad de la fase acuosa, la histéresis de la adsorción-desorción se reducía, llegando incluso a desaparecer, convirtiéndose el proceso en reversible.

d) DESORCIONES CONSECUTIVAS

En un intento de definir claramente la extensión de la reversibilidad de la adsorción del lindano, realizamos una serie de estudios de desorciones consecutivas. En estos experimentos el lindano que se encontraba inicialmente adsorbido sobre las muestras de quitina se sometía a una serie de ciclos de adsorción consecutivas con períodos de equilibración de 24 horas. Las Figuras 14, 15 y 16 muestran las isotermas de desorciones consecutivas para tres concentraciones de quitina (4, 6.25 y 10 g l⁻¹) a cuatro concentraciones de lindano (187.5, 281.25, 375.0 y 468.75 µg l⁻¹). Estas isotermas son esencialmente lineales y muestran una apreciable irreversibilidad como se observa en la Tabla IX, en concordancia con lo mostrado para otros sistemas soluto-sólido (Wahid y Sethunathan, 1979; Di Toro y Horzempa, 1982; Corwin y Farmer, 1984).

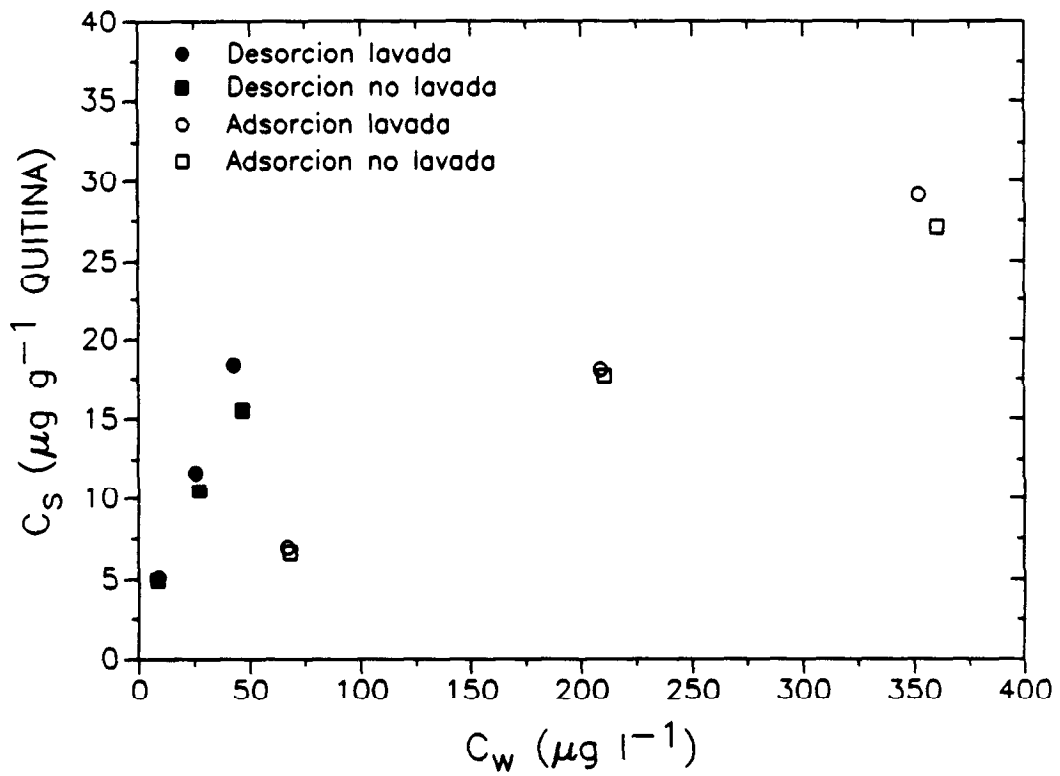


Figura 13.- Isothermas de adsorción y desorción del lindano obtenidas utilizando 6.25 g l^{-1} de quitina lavada y sin lavar. La posible presencia de macromoléculas y micropartículas en disolución no separadas por centrifugación, no afecta el proceso global observado

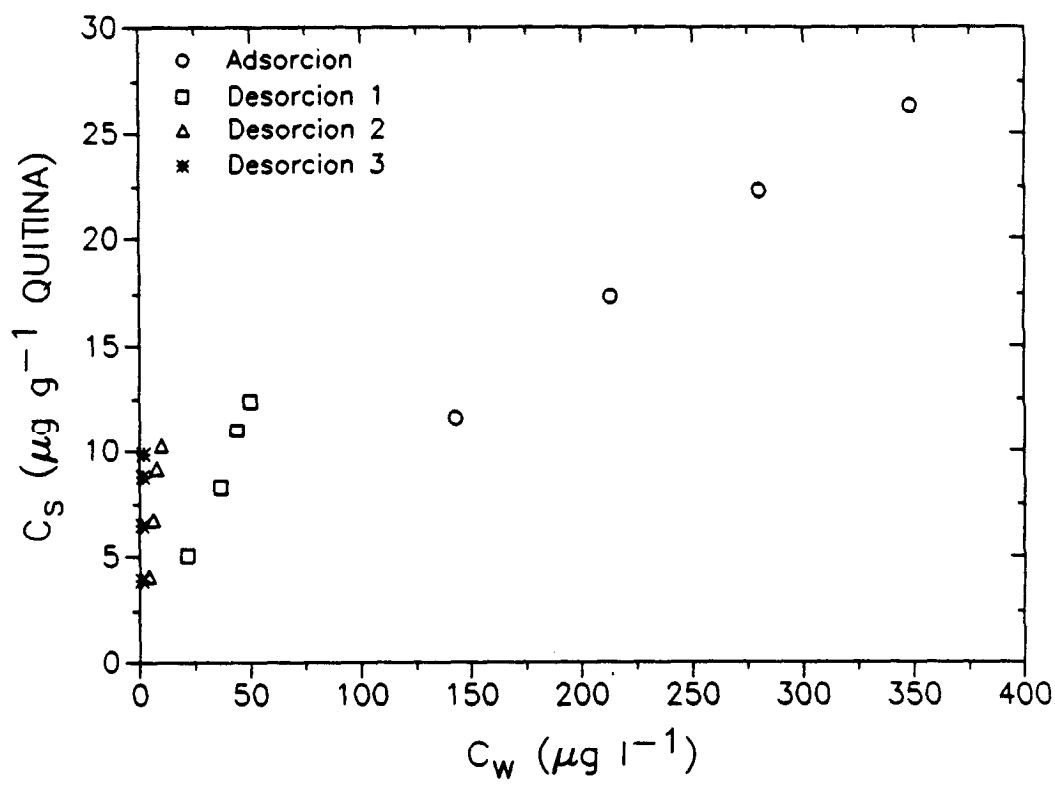


Figura 14.- Isothermas para las desorciones consecutivas de cuatro concentraciones iniciales de lindano en 4 g l^{-1} de quitina en agua de mar.

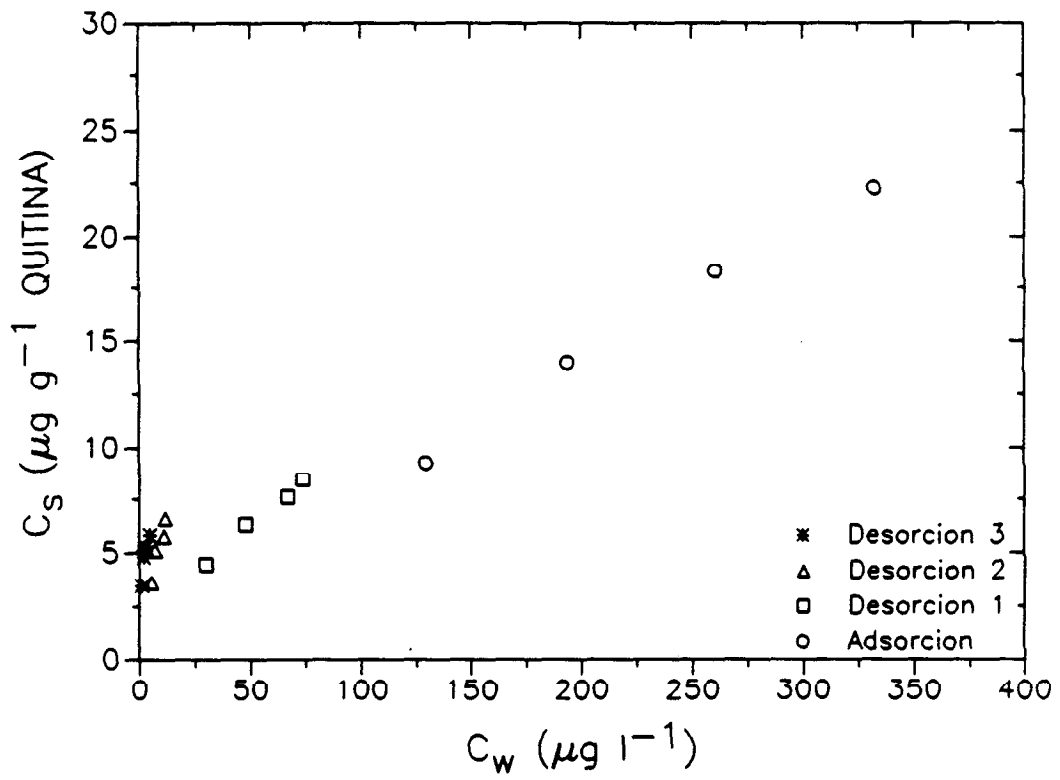


Figura 15.- Isothermas para las desorciones consecutivas de cuatro concentraciones iniciales de lindano en 6.25 g l^{-1} de quitina en agua de mar.

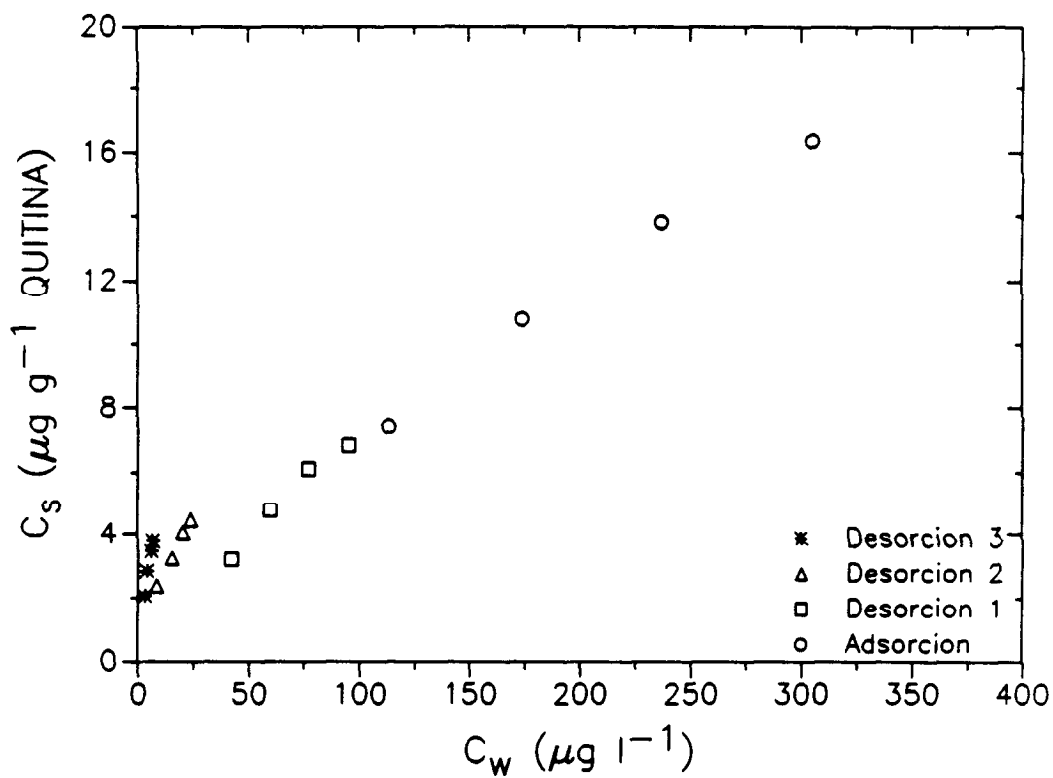


Figura 16.- Isotermas para las desorciones consecutivas de cuatro concentraciones iniciales de lindano en 10 g l^{-1} de quitina en agua de mar.

Tabla IX.- Indices de irreversibilidad para las desorciones consecutivas de lindano adsorbido a diferentes concentraciones de quitina

[QUITINA] g l ⁻¹	K _{d,1} /K _a	K _{d,2} /K _a	K _{d,3} /K _a
4	3.537 ± 0.212	16.085 ± 2.076	84.692 ± 19.33
6.25	1.709 ± 0.014	6.174 ± 1.495	9.358 ± 2.041
10	1.343 ± 0.028	2.459 ± 0.542	5.382 ± 1.214

Las variaciones en la concentración del lindano adsorbido a la quitina, C_s , con los ciclos de desorción, podrían considerarse debidos a errores experimentales consecuencia de la reducción en el tamaño de las partículas de la quitina resultado de la abrasión durante la agitación. La formación de partículas extremadamente finas que resistan la centrifugación durante los ciclos de desorción puede producir pérdidas de quitina y explicar las reducciones que se observan en el valor de C_s . Al objeto de estudiar la posible influencia de la formación de partículas más pequeñas a partir de otras, se realizaron diferentes experimentos utilizando la quitina original tamizada y separada en seis fracciones. Como se observa en la Tabla X, no se produce una variación apreciable en la cantidad adsorbida de lindano en 6.25 g l⁻¹ de quitina para fracciones comprendidas entre menores a 0.06 mm y mayores de 0.25 mm, por lo que no parece lógico que la reversibilidad observada a bajas concentraciones de quitina sea consecuencia de la agitación continuada de la mezcla quitina-agua-pesticida.

Tabla X.- Efecto del tamaño de las partículas de quitina en el porcentaje de lindano adsorbido en 6.25 g l^{-1}

Tamaño (mm)	< 0.06	0.06-0.10	0.10-0.15	0.15 - 0.25	> 0.25	S. T.
% Adsorbido	19%	21%	19%	20%	21%	20%

S. T., sin tamizar

Los datos observados para las desorciones consecutivas pueden ser explicados si consideramos que las moléculas de lindano son capaces de formar enlaces de diferentes fuerzas con la superficie de la quitina. La adsorción de lindano se espera que tenga lugar a través de varios mecanismos debido a la heterogeneidad de la superficie de la quitina. Los datos de las desorciones consecutivas indican que una gran parte del lindano adsorbido está fuertemente enlazado mientras una cantidad menor de lindano del total adsorbido es la que se presenta relativamente intercambiable. En base a estos datos, la adsorción del lindano puede tener lugar en diferentes sitios de las partículas de quitina. Es posible que las moléculas del lindano se puedan adsorber en diferentes disposiciones geométricas respecto a la superficie de la quitina. Además, se debe tener en cuenta que la adsorción de pesticidas organoclorados a partículas orgánicas se atribuye a enlaces hidrofóbicos entre el COH y el material polimérico de naturaleza orgánica de las partículas (Pierce y Col., 1971). Khan y Schnitzer (1971) sugirieron que la formación de puentes de hidrógeno entre los polímeros orgánicos da lugar a la formación de huecos internos que atrapan a moléculas hidrofóbicas. Sobre esta base, la capacidad adsorbente de la quitina observada en este estudio puede ser debida a interacciones lindano-quitina de naturaleza hidrofóbica junto a atracciones coulombicas o electrostáticas de diferente fuerza a lo largo de la superficie polimérica de la quitina. También es posible que las moléculas de lindano puedan verse atrapadas dentro de

huecos o poros de la quitina. Por otra parte, el hecho de que a altas concentraciones de quitina, el proceso tienda a ser reversible (Figura 11) y que las desorciones consecutivas tiendan a superponerse con valores de $K_{d,i}$ similares al valor correspondiente a la adsorción, parece indicar que un aumento en la concentración de quitina produce interacciones entre partículas que bloquean o inutilizan sitios o volúmenes potenciales para la adsorción responsables del comportamiento irreversible del pesticida estudiado. Como quiera que las interacciones de naturaleza hidrofóbica pesticidas-sedimentos producen reacciones de partición de naturaleza reversible (Chiou, 1985, 1989), los resultados mostrados en las Figuras 14-16 indican que los sitios bloqueados se corresponden con los de naturaleza electrostática.

En conclusión, los resultados indican que el uso para el lindano de sólo las isotermas de adsorción considerando un comportamiento reversible para el proceso implica una sobreestimación de la cantidad de pesticida liberada por la quitina hacia el medio marino.

III.A.3.- EFFECTO DE LA TEMPERATURA

Aunque el rango de variación de la temperatura que generalmente se encuentra en el agua de mar sólo se modifica ligeramente con los cambios estacionales, la temperatura de la columna de agua de mar generalmente puede variar entre - 5°C en el fondo a unos 30°C en la superficie durante un ciclo anual (Riley y Skirrow, 1975). Los experimentos realizados intentan determinar si los cambios de temperatura en estos órdenes de magnitud afectan a la distribución de lindano sobre la quitina para poder profundizar en el conocimiento del proceso de adsorción-desorción. Las isotermas de adsorción-desorción del lindano para 6.25 g l⁻¹ de quitina a $5 \pm 0.1^\circ\text{C}$, $22 \pm 0.1^\circ\text{C}$ y $45 \pm 0.1^\circ\text{C}$ aparecen recogidas en la Figura 17. Los correspondientes valores de K_a y K_d determinados considerando comportamiento

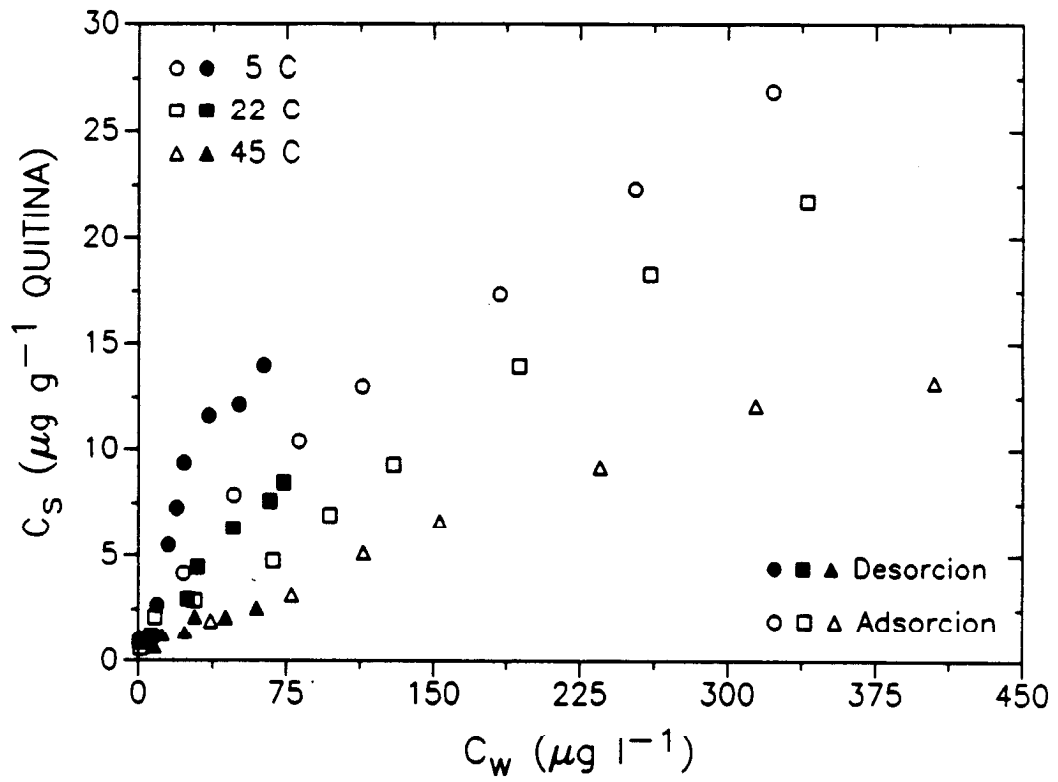


Figura 17.- Isothermas de adsorción y desorción del lindano para 6.25 g l⁻¹ de quitina a las temperaturas del agua de mar de 5, 22 y 45 °C

lineal (C_i lindano $< 450 \mu\text{g l}^{-1}$) se resumen en la Tabla XI, representándose en la Figura 18 el $\ln K$ vs $1/T$.

Tabla XI. Coeficientes de partición de adsorción y desorción e índice de irreversibilidad del lindano para 6.25 g l^{-1} de quitina a diferentes temperaturas

TEMPERATURA °C	ADSORCION	DESORCION	INDICE DE IRREVERSIBILIDAD
	K_a	K_d	K_d/K_a
5	0.0787 ± 0.007	0.1863 ± 0.010	2.367 ± 0.014
22	0.0621 ± 0.003	0.1061 ± 0.004	1.708 ± 0.002
45	0.0421 ± 0.002	0.0428 ± 0.007	1.017 ± 0.001

Los resultados experimentales indican que a temperaturas más bajas se produce una mayor adsorción ($0.0787 \pm 0.007 \text{ l g}^{-1}$ a 5°C frente a $0.0421 \pm 0.002 \text{ l g}^{-1}$ a 45°C) al tiempo que la cantidad retenida en el proceso de desorción es superior a estas bajas temperaturas ($K_d = 0.186 \text{ l g}^{-1}$ a 5°C frente a 0.042 l g^{-1} a 45°C) indicando una mayor irreversibilidad. Sí es importante observar cómo a altas temperaturas las isothermas de adsorción-desorción son coincidentes ($K_a = K_d$) con lo que el proceso se convierte en reversible.

Por analogía con la ecuación de Clausius-Clapeyron, el calor aparente de adsorción del lindano en quitina se puede determinar a través de la expresión

$$\frac{\partial \ln p}{\partial (1/T)} = - \frac{\Delta H}{R} \quad (21)$$

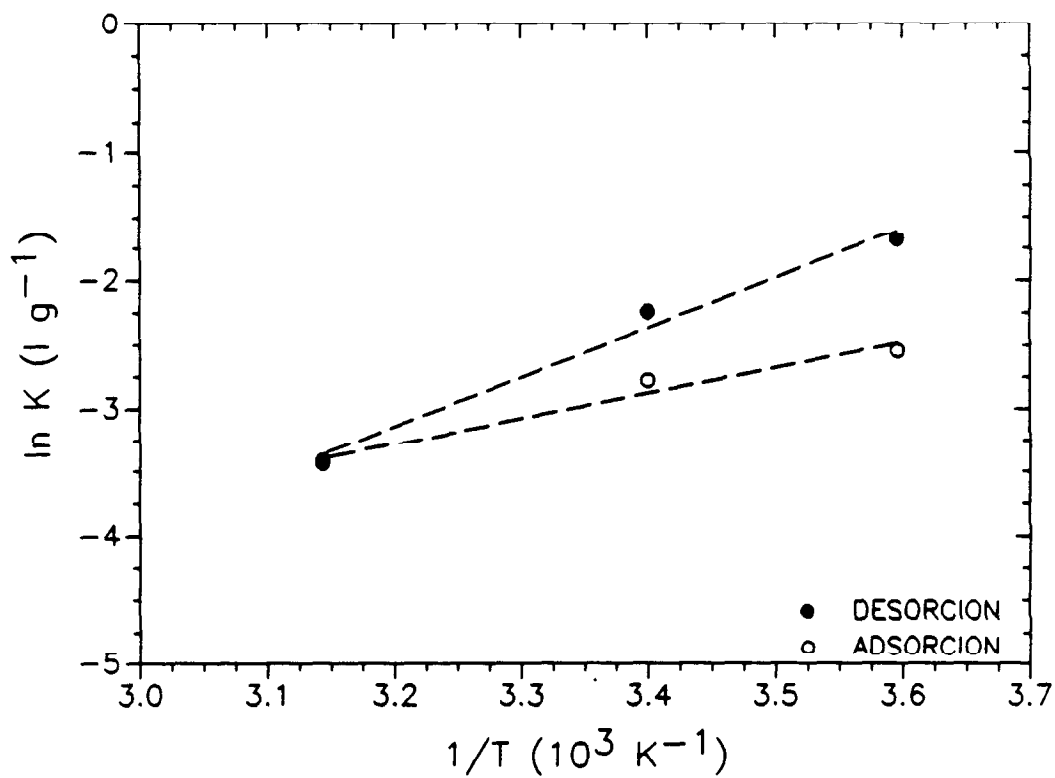


Figura 18.- Dependencia de los coeficientes de partición de la adsorción y desorción del lindano con la temperatura en base a la ecuación de Clausius-Clapeyron (Ec. 21)

El valor encontrado para ΔH es de $-4.0 \pm 0.7 \text{ Kcal mol}^{-1}$ está de acuerdo con los valores exotérmicos predichos para el proceso de adsorción (Pierce y Col., 1974; Boucher y Lee, 1972; Chiou, 1989). La magnitud del calor aparente de adsorción se encuentra en el rango esperado para una débil adsorción física al adsorbente (Hamaker y Thompson, 1972). En contraste, este valor es mucho menor que el asociado con un proceso de quimisorción ($> 10 \text{ Kcal mol}^{-1}$). No obstante, debemos tener en cuenta que dada la no reversibilidad del enlace del lindano, la determinación de la entalpía de la adsorción basada en las variaciones con la temperatura debe tomarse con cierta precaución, ya que bajo esta circunstancia la ecuación de Clausius-Clapeyron no sería válida. Sin embargo, sí se observa que a altas temperaturas el proceso de adsorción-desorción se convierte en reversible debido a un debilitamiento de las fuerzas atractivas entre el soluto y la superficie de la quitina. Además, la variación de la temperatura puede afectar al estado de agregación de la quitina de forma que, un aumento de temperatura produce una mayor dispersión de las partículas, dejando en libertad moléculas de lindano que se encontraban atrapadas entre los huecos del polímero. El valor medio encontrado para $\Delta \log K_a / \text{grado}$ es de $-6.82 \cdot 10^{-3}$, lo que indica que la distribución del lindano en los rangos de temperatura medioambientales variará en menos de un factor de dos. Este resultado está de acuerdo con los estudios realizados por Leo y Col (1971) en los que mostraban para diversos solutos y disolventes dependencias positivas o negativas con valores dentro de este mismo orden.

El aumento de solubilidad del lindano como consecuencia del aumento de la temperatura del agua de mar podría influir en el efecto final observado. No obstante, cualquier aumento de la solubilidad del lindano en el agua de mar se compensa con la preparación de curvas de calibrado utilizando diferentes blancos en las mismas condiciones experimentales tal y como se indica en la Sección correspondiente en la parte experimental.

En conclusión, podemos indicar que la irreversibilidad observada en el proceso de adsorción-desorción del lindano en quitina es real, no atribuible a partículas en suspensión, ya que de ser cierto este hecho, un aumento en la temperatura facilitaría la dispersión de micropartículas de quitina que no serían sedimentables por centrifugación lo que daría lugar a una mayor irreversibilidad en el proceso a altas temperaturas, contrario a lo observado.

III.A.4.- EFFECTO DEL pH

La Figura 19 muestra los resultados de los experimentos realizados para dilucidar el efecto del pH de la disolución en la partición de lindano en 6.25 g l^{-1} de quitina en agua de mar. Al objeto de compensar la posible descomposición del lindano debida a efectos del pH, los blancos se prepararon para cada pH utilizando las mismas condiciones experimentales. Los resultados indican una importante reducción en la adsorción de lindano en la quitina conforme el valor del pH aumenta en el rango de 1.5 hasta el pH del agua de mar, 8.2. Se observa una importante disminución en K_a al aumentar el valor del pH de la disolución desde 2.5 a 5. Los valores del coeficiente de partición K_a para disoluciones muy ácidas ($\text{pH} < 2.5$) eran aproximadamente 2 o 3 veces mayores ($K_a \approx 0.1 \text{ l g}^{-1}$ vs $K_a \approx 0.04 \text{ l g}^{-1}$) que los encontrados en condiciones menos ácidas o básicas ($\text{pH} > 5$).

La variación global en K_a puede reflejar cambios en las características de la carga superficial de las partículas de quitina como consecuencia de cambios en el pH de la disolución. En base a las propiedades ácido-base de la quitina determinadas ($pK_1 = 4.4 \pm 0.2$ y $pK_2 = 6.4 \pm 0.2$) así como a su $pH_{PZC} = 5.38 \pm 0.2$, a valores de $\text{pH} < pH_{PZC}$ las partículas están cargadas positivamente. Sin embargo, al aumentar el pH se produce una reacción de neutralización que puede dar lugar al desarrollo de sitios de carga negativa. Esto sugiere que la disminución de K_a como resultado de un aumento del pH alrededor del pH_{PZC}

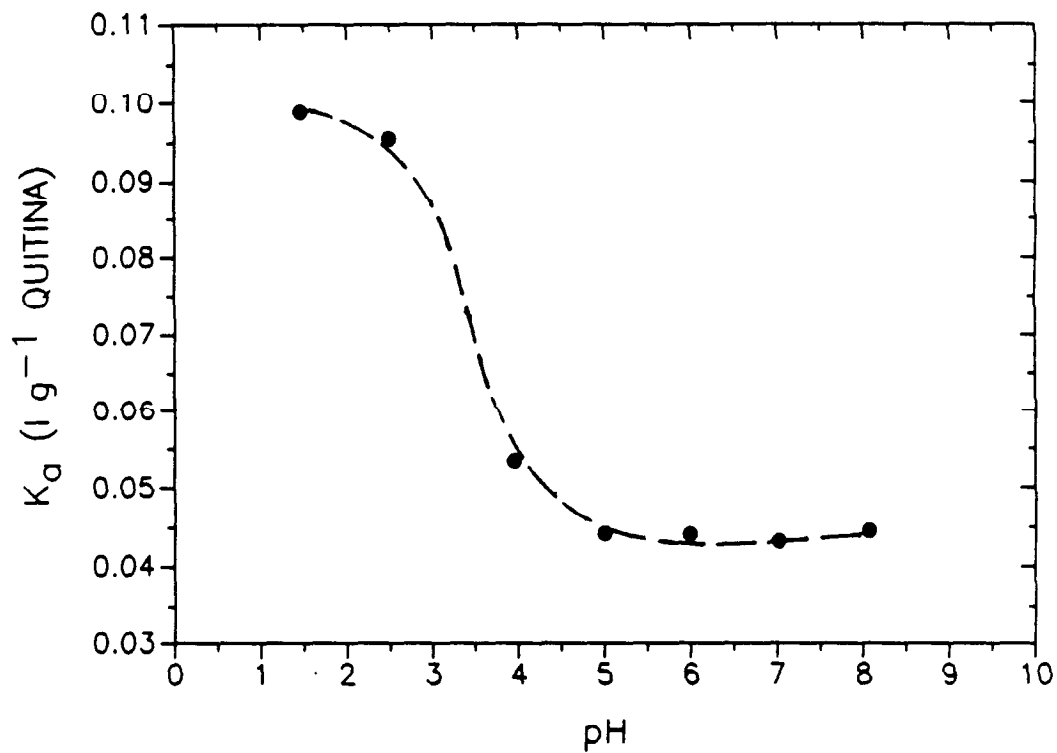


Figura 19.- Efecto de la variación del pH de la disolución de agua de mar en el coeficiente de partición del proceso de adsorción de lindano en $6.25\ g\ l^{-1}$ de quitina. El pH del agua de mar se ajusta por adiciones de HCl o NaOH 1M.

está relacionado con cambios en las características de carga de la superficie de la quitina.

III.A.5.- EFECTO DE LA SALINIDAD

El efecto de la salinidad en la adsorción de pesticidas sobre sólidos ha recibido poca atención. La mayor parte de los estudios se han llevado a cabo en aguas naturales y destiladas y sólo unos pocos de ellos estaban interesados en el efecto de la fuerza iónica de la disolución en la adsorción de pesticidas. Cuando las reacciones de adsorción-desorción se llevan a cabo en agua de mar, su alta concentración iónica puede modificar tanto las propiedades heterogéneas superficiales de las partículas sólidas como las propiedades del adsorbato. Cuando se consideran sustancias hidrofóbicas, las interacciones electrostáticas generalmente son despreciables, pero pueden surgir atracciones potenciales entre moléculas polares e iónicas y sólidos heteropolares. La fuerza de esta atracción dependerá de la fuerza y características del campo eléctrico superficial y de la magnitud de los momentos dipolares y cuadrupolares de las moléculas del soluto. Un ligero grado de polaridad puede alterar radicalmente la estabilidad de las moléculas en disolución, ejerciendo un considerable control sobre la adsorción. El posible efecto de la fuerza iónica y de las propiedades químicas de los iones mayoritarios del agua de mar sobre la fase orgánica es incierta. Si la fuerza iónica aumenta se reduce el contenido de agua en contacto con la fase orgánica (efecto salting out) lo que puede aumentar la compatibilidad de las grandes cadenas de los COH con la fase orgánica, aumentando la partición. Por otro lado, la salinidad puede influir en la adsorción afectando a la carga superficial y a las propiedades de la doble capa de las partículas hidratadas (González Dávila y Millero, 1990). Un aumento en la fuerza iónica en base al modelo de la doble capa de Gouy-Chapman, aumenta generalmente la agregación de las partículas sólidas por lo que algunas moléculas del soluto pueden quedar retenidas dentro de huecos o poros formados.

La variación en los coeficientes de partición en la adsorción y desorción de lindano en 6.25 g l^{-1} de quitina a diferentes salinidades obtenidas por dilución del agua de mar aparece recogida en la Figura 20 y en la Tabla XII.

Tabla XII. Coeficientes de partición de adsorción y desorción e índice de irreversibilidad para 6.25 g l^{-1} de quitina a diferentes salinidades

SALINIDAD ‰	ADSORCION	DESORCION	INDICE DE IRREVERSIBILIDAD
	K_a	K_d	K_d/K_a
15.34	0.0490 ± 0.002	0.0521 ± 0.004	1.063 ± 0.037
25.56	0.0530 ± 0.003	0.0748 ± 0.009	1.411 ± 0.042
36.52	0.0621 ± 0.003	0.1061 ± 0.004	1.708 ± 0.017

La relación lineal entre el $\log K_a$ y $\log K_d$ vs \sqrt{S} con pendientes positivas de 0.048 ± 0.011 y 0.1436 ± 0.005 , respectivamente (Figura 21) sugiere una disminución importante en el comportamiento no reversible del proceso de adsorción-desorción al disminuir la salinidad.

Los electrolitos en disolución pueden afectar a los coeficientes de actividad de los compuestos orgánicos hidrofóbicos tanto en la fase acuosa como en la fase orgánica y por lo tanto alterar la solubilidad de los mismos. Para evitar cualquier efecto en la solubilidad de los pesticidas debido a la salinidad realizamos curvas de calibrado en las mismas

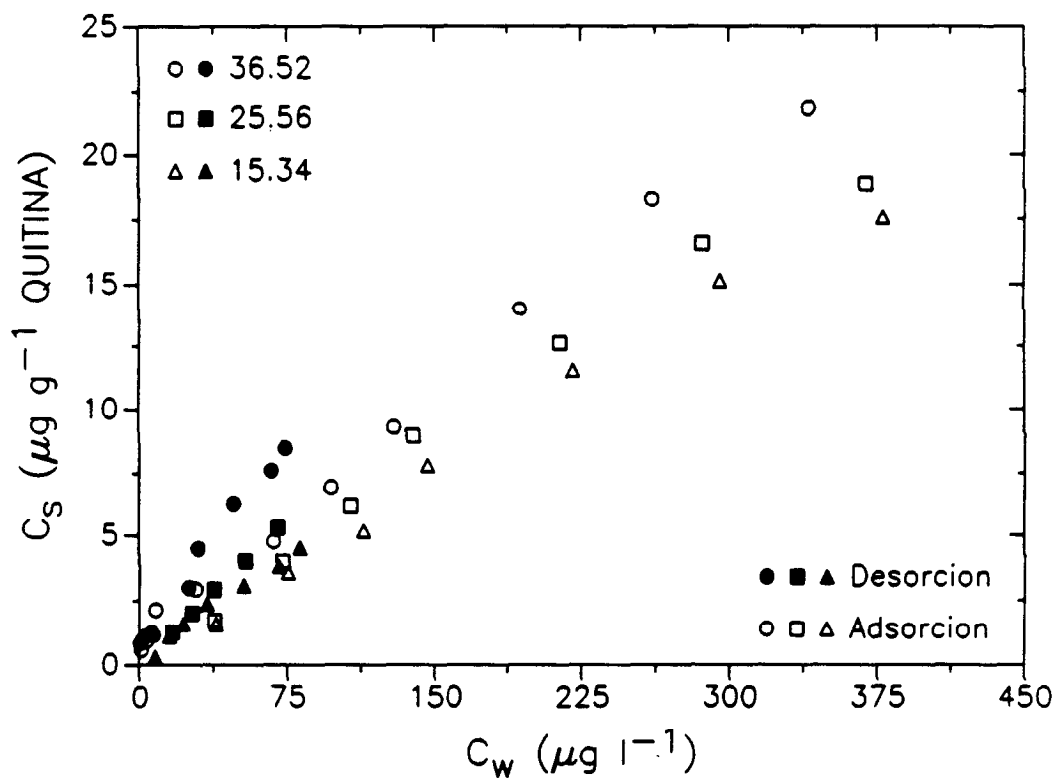


Figura 20.- Efecto de la fuerza iónica del medio en el proceso de adsorción y desorción de lindano en 6.25 g l^{-1} de quitina a las salinidades de 15.34, 25.56 y 36.52‰ obtenidas por dilución del agua de mar

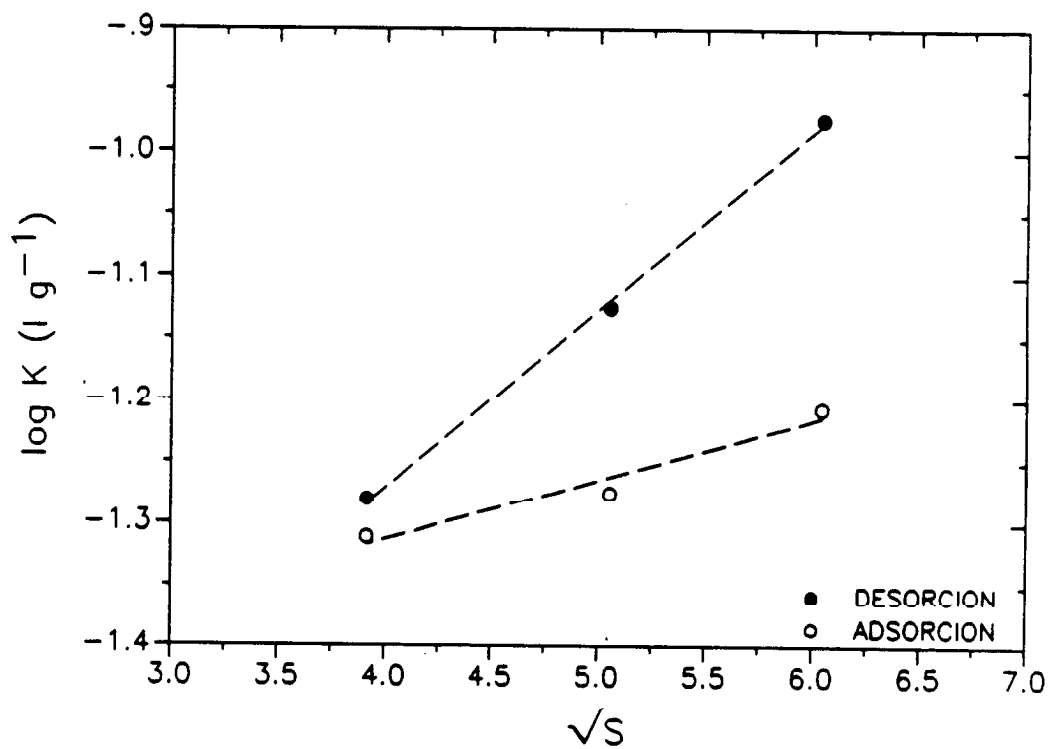


Figura 21.- Efecto de la salinidad en los coeficientes de partición de adsorción y desorción del lindano en 6.25 g l⁻¹ de quitina. Se observa una dependencia lineal para ambos procesos en función de $S^{1/2}$.

condiciones experimentales que las muestras objeto de estudio sin que se observase, no obstante, cambios apreciables en las mismas. A altas salinidades el aumento de la adsorción de lindano puede ser el resultado de la neutralización y desarrollo de sitios de carga positiva en las partículas de la quitina como consecuencia de la adsorción de cationes procedentes del agua de mar, favoreciendo las interacciones de naturaleza electrostática con lo que el proceso tenderá a ser más irreversible. En este mismo sentido, los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} presentes en el medio, pueden actuar como puentes de coordinación entre la superficie de la quitina y las moléculas del pesticida (Stumm y Morgan, 1981). Además, a altas salinidades se favorece la agregación de las partículas, pudiéndose quedar retenidas las moléculas de pesticida en el interior de huecos y cavidades de la quitina. A bajas salinidades, la mayor parte de las interacciones electrostáticas desaparecerán y así, en agua destilada y en las aguas naturales, medios en los que se han realizado la mayor parte de los estudios encontrados en la bibliografía existente, el proceso se comporta reversiblemente de acuerdo con los resultados obtenidos para estas salinidades. Por otra parte, indicar que Di Toro y Col. (1982), mostraron que la adición de CaCl_2 a disoluciones de HCBP en agua destilada, producía un incremento de la irreversibilidad de la adsorción en sedimentos procedentes de lagos, lo que justifica el fenómeno observado en nuestro caso del incremento en el índice de irreversibilidad al pasar de agua de mar de baja a agua de alta salinidad. Estos resultados indican que la quitina, el componente más importante encontrado en el medio marino, es un agente de especial trascendencia en el acúmulo y transporte desde las aguas naturales, en estuarios y lagos, hacia el agua de mar en donde la cantidad de compuesto químico desorbido es mucho menor que la cantidad previamente adsorbida. Esto pone de manifiesto que considerar sólo isotermas de adsorción para realizar una predicción de la concentración de pesticida que puede ser liberado en el agua de mar no es representativa, al menos para el lindano, y por lo tanto debe tenerse en cuenta tanto el proceso de adsorción como el de desorción correspondiente a la cantidad previamente adsorbida.

III.B.- DIELDRIN

III.B.1.- CINETICA DE ADSORCION-DESORCION

La velocidad del proceso de adsorción y de desorción del dieldrín en 1 g l^{-1} de quitina aparece recogida en la Figura 22 para una concentración inicial de $18.75 \mu\text{g l}^{-1}$ de dieldrín en agua de mar. Para los estudios de adsorción, las disoluciones del pesticida se equilibraron con la quitina en periodos de 5 minutos a 74 horas y para los estudios de desorción, después de períodos de equilibración de 24 horas, la quitina contaminada se reequilibraba con agua de mar libre de contaminante en períodos de corto y largo alcance entre 5 minutos y tres días. Los datos muestran que, después de una rápida adsorción en las primeras 4-5 horas de equilibración, tiempos superiores a 10 horas son suficientes para alcanzar el equilibrio de adsorción. Para los experimentos de desorción el proceso se completa en pocas horas y tiempos de desorción más largos no producen efectos notables. Al igual que para el caso del lindano, para asegurar condiciones de equilibrio se utilizan períodos de equilibración de 24 horas, tanto para los experimentos de adsorción como para los experimentos de desorción.

III.B.2.- EFFECTO DE LA CONCENTRACION

a) ISOTERMAS DE ADSORCION

Para la obtención de las isotermas de adsorción del dieldrín se realizaron diversos experimentos en los que la concentración inicial de dieldrín variaba entre $4 \mu\text{g l}^{-1}$ y $65 \mu\text{g l}^{-1}$ (solubilidad $2 \cdot 10^{-2} \mu\text{g l}^{-1}$, Lee y Col., 1982) para concentraciones de quitina en el rango de $0.5-8 \text{ g l}^{-1}$. Como se observa en la Figura 23, el comportamiento del dieldrín es distinto

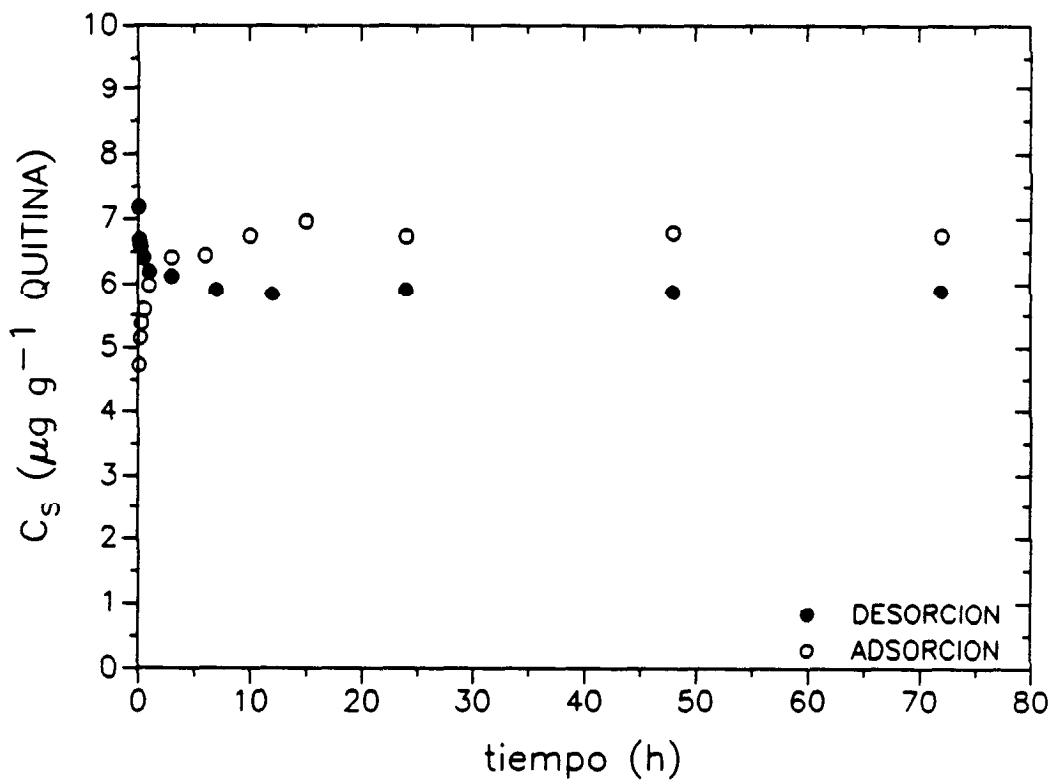


Figura 22.- Velocidad de adsorción y desorción de dieldrín ($18.75 \mu\text{g l}^{-1}$) en 1 g l^{-1} de quitina en agua de mar ($\text{pH} = 8.2$)

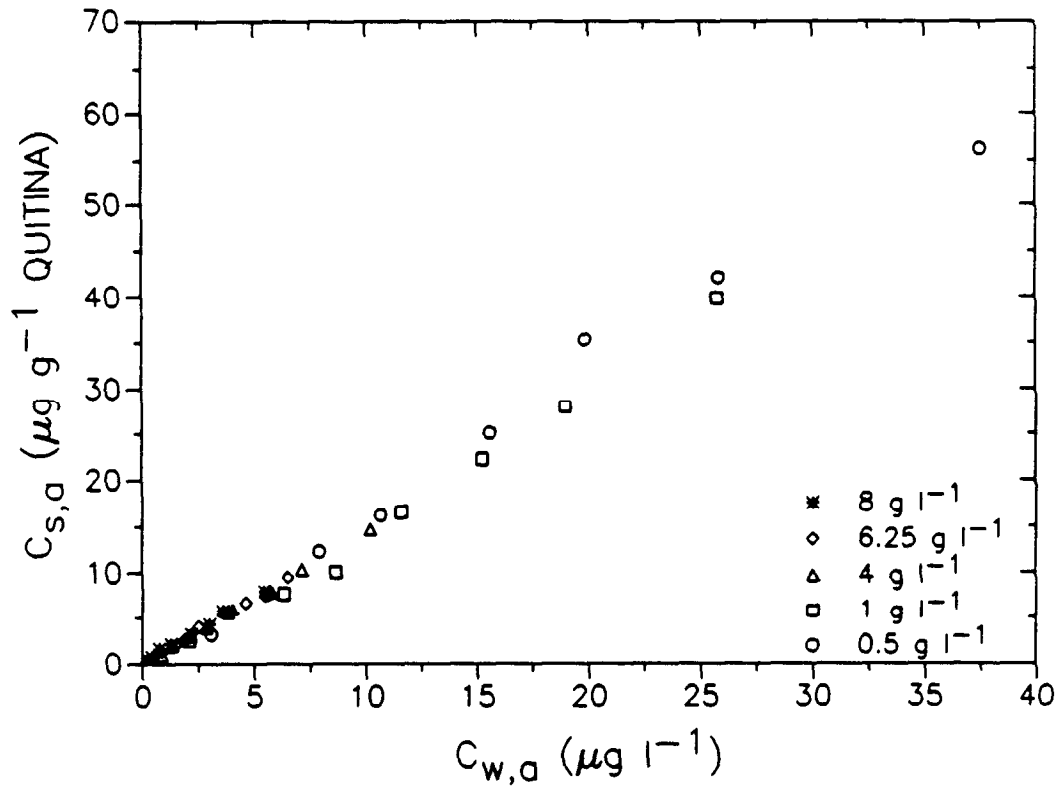


Figura 23.- Isothermas de adsorción para concentraciones de dieldrín hasta $65 \mu\text{g l}^{-1}$ para concentraciones de quitina en el rango de 0.5 g l^{-1} a 8 g l^{-1} utilizando como medio el agua de mar ($S = 36.52\%$, $\text{pH} = 8.2$)

al del lindano. En primer lugar, en el rango de concentraciones estudiado, inferior al 50% de su solubilidad en agua, se encuentra una razonable linealidad e intersecciones cerca de cero para las regresiones lineales de los datos, soportando así la validez del modelo de partición lineal para la adsorción

$$C_{s,a} = K_a C_{v,a} \quad (22)$$

En segundo lugar, la adsorción del dieldrín no se ve afectada, prácticamente, por la concentración de quitina presente en el medio para el rango de concentraciones estudiado, como se observa en la Tabla XIII, el valor de K_a sólo muestra una ligera variación con respecto a la concentración de quitina, obteniéndose un valor medio de $1.54 \pm 0.06 \text{ l g}^{-1}$.

Tabla XIII. Parámetros de las isothermas lineales de adsorción, desorción e índice de irreversibilidad para diferentes concentraciones de dieldrín

[QUITINA] g l ⁻¹	ADSORCION K_a	DESORCION K_d	INDICE DE IRREVERSIBILIDAD K_d/K_a
0.5	1.580 ± 0.073	3.554 ± 0.182	2.249 ± 0.011
1	1.578 ± 0.050	2.146 ± 0.036	1.360 ± 0.019
4	1.458 ± 0.025	1.819 ± 0.028	1.193 ± 0.001
6.25	1.496 ± 0.037	1.540 ± 0.051	1.029 ± 0.008
8	1.475 ± 0.057	1.487 ± 0.034	1.008 ± 0.015

En tercer lugar, la extensión de la adsorción por gramo de quitina del dieldrín añadido a la disolución, se cifra en torno al 62 %, presentando además un valor medio de

$K_d = 1.54 \text{ l g}^{-1}$, unas 25 veces superior al del lindano ($K_d = 0.055 \text{ l g}^{-1}$, a altas concentraciones de quitina). Este aumento de retención del dieldrín puede ser explicado en términos de un mayor carácter hidrofóbico ($\log K_{ow,dieldrin} = 5.40$ vs $\log K_{ow,lindano} = 3.72$) y en función de la mayor asimetría de las moléculas de dieldrín, lo que puede influir sobre su densidad electrónica produciendo un aumento en la polarización respecto al lindano. Este aumento en la polaridad dará como resultado una mayor contribución en fuerzas de interacción de tipo electrostático entre el dieldrín y las partículas de quitina.

No obstante, aunque el proceso de adsorción del dieldrín de lugar a isotermas indistinguibles para las distintas concentraciones de quitina estudiadas, es posible que el proceso global de adsorción pueda tener lugar a través de más de un único mecanismo. Al efecto total pueden contribuir tanto procesos de interacción hidrofóbica como interacciones electrostáticas. El efecto dominante influirá en el comportamiento tanto de la desorción como en el efecto producido por la variación de las propiedades de la disolución, como se discutirá posteriormente.

b) ISOTERMAS DE DESORCION

En la Figura 24 aparecen recogidas las isotermas de adsorción y de desorción del dieldrín a concentraciones de 0.5, 1 y 4 g l⁻¹ de quitina. Las isotermas de desorción muestran un comportamiento lineal que define al coeficiente de partición para la isoterma de desorción, correspondiente a la reacción previa de adsorción, dado por

$$C_{s,d} = K_d C_{w,d} \quad (23)$$

donde K_d (l g⁻¹) es el coeficiente de partición y $C_{s,d}$ (μg g⁻¹) y $C_{w,d}$ (μg l⁻¹), las concentraciones en equilibrio en los estados adsorbido y en disolución para los estudios de desorción. Los correspondientes valores de K_d a las distintas concentraciones de quitina estudiadas en agua de mar se recogen en la Tabla XIII junto a los valores de K_a y al índice de irreversibilidad. La Figura 25 representa la dependencia logarítmica de los coeficientes de partición para la adsorción y desorción. Al igual que para el lindano, la adsorción y

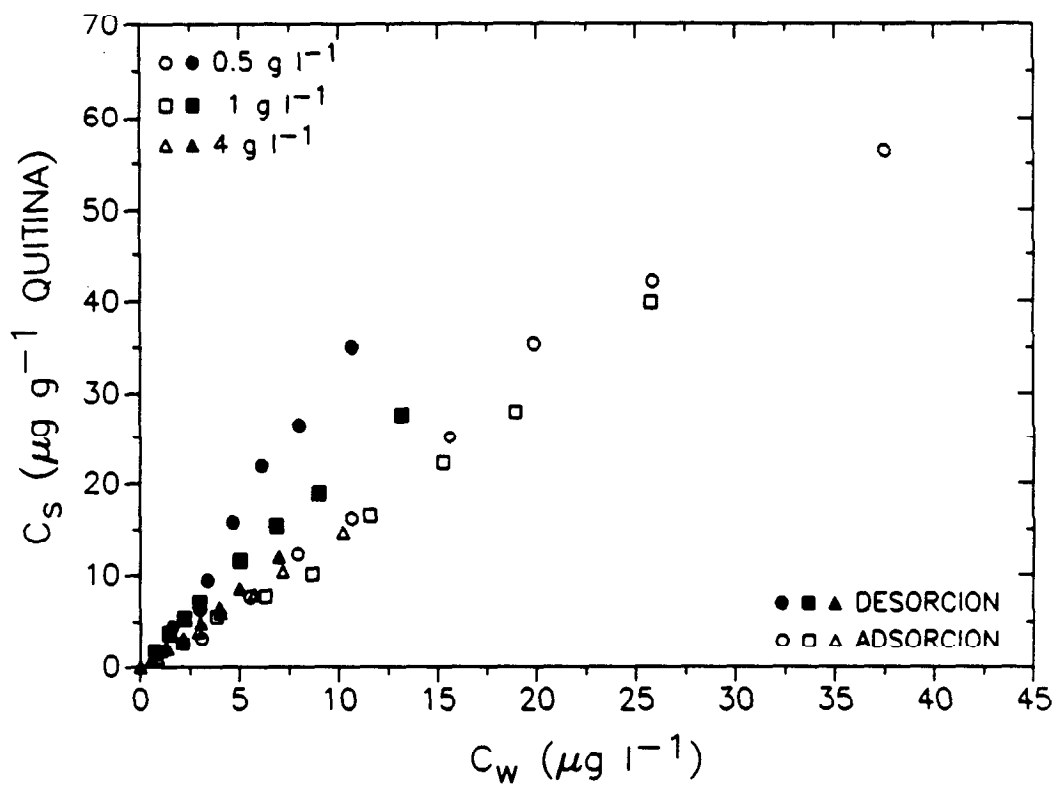


Figura 24.- Isotermas de adsorción y desorción de diendrín para concentraciones de quitina de 0.5, 1 y 4 g l⁻¹, en agua de mar de salinidad 36.52‰ a 22°C

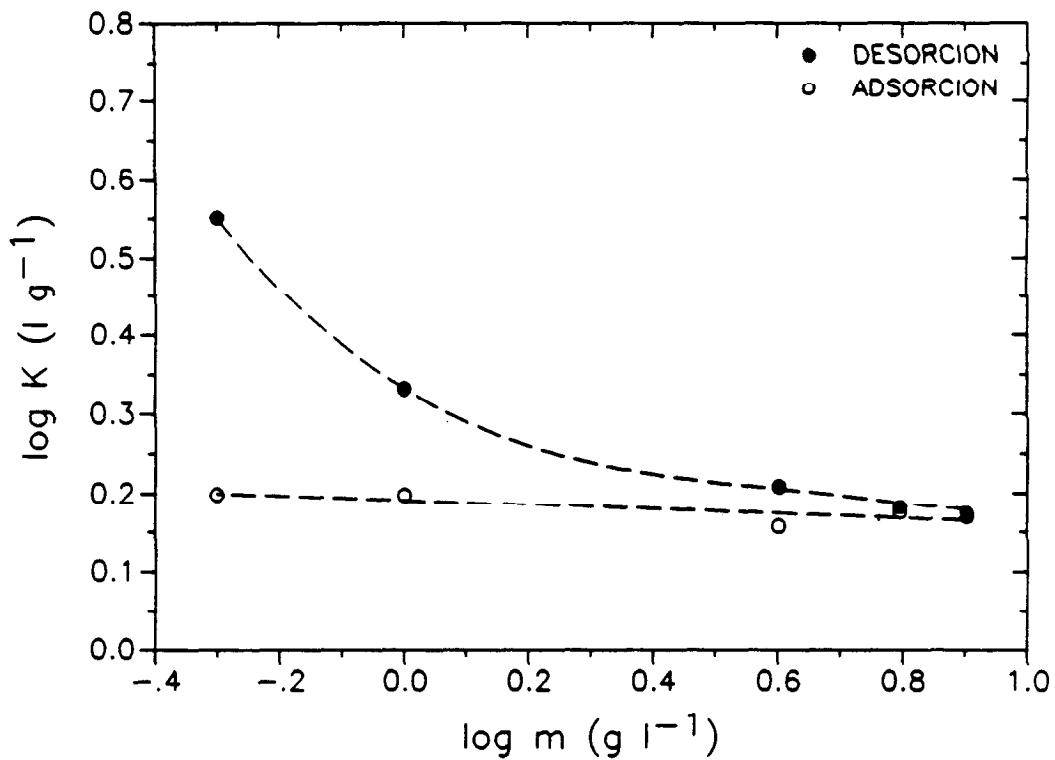


Figura 25.- Dependencia logarítmica de los coeficientes de partición para los procesos de adsorción y de desorción de dieldrín con la masa de quitina

posteriores experimentos de desorción, muestran un comportamiento parcialmente reversible que depende de la concentración de quitina empleada en el experimento. Para asegurar que el grado de irreversibilidad manifestado no se debía a la presencia de partículas en suspensión que podrían interferir en el proceso, se realizaron experimentos utilizando quitina lavada y sin lavar obteniéndose los resultados que se reflejan en la Figura 26 en la que no se detecta ningún efecto apreciable sobre las isothermas de adsorción y de desorción. Ello permite descartar la presencia de posibles macromoléculas y partículas coloidales no sedimentables como causa del comportamiento no reversible a ciertas concentraciones de quitina.

Sin embargo, puede encontrarse una explicación en el sentido de que el proceso de adsorción tenga lugar en diversos tipos de sitios de distintas características y con diferente capacidad de retención de la molécula de dieldrín en función del tipo de interacción adsorbato/adsorbente producido. Así, pueden describirse interacciones de naturaleza hidrofóbica con los restos no polares de la quitina junto con interacciones de tipo electrostático, más fuertes, reteniéndose más el pesticida adsorbido, probablemente como consecuencia de interacciones entre átomos voluminosos de cloro y sitios cargados positivamente en la superficie de la quitina o a través de puentes que hacen uso de iones Ca^{2+} y Mg^{2+} de la disolución de agua de mar. La existencia de estos sitios y su participación con la interacciones anteriormente comentadas, se verán confirmadas cuando se estudie el efecto del pH del medio sobre el proceso de adsorción. El resultado será la determinación de concentraciones de pesticida en la disolución, menores que las que cabría esperar a partir de la isoterma de adsorción, si el proceso fuese totalmente reversible. A altas concentraciones de adsorbente, las interacciones entre partículas comienzan a ser competitivas en la ocupación de sitios de naturaleza electrostática aumentando por tanto el grado de reversibilidad.

c) DESORCIONES CONSECUTIVAS

Las Figuras 27 y 28 muestran los valores medios obtenidos para tres ciclos de desorciones consecutivas realizados para cuatro concentraciones de dieldrín (18.75, 28.125, 37.5 y 46.875 $\mu\text{g l}^{-1}$) adsorbido a 1 g l^{-1} y 6.25 g l^{-1} de quitina, respectivamente. Las correspondientes isothermas siguen un comportamiento lineal que para el caso de 1 g l^{-1} de quitina con $K_a = 1.58 \pm 0.05 \text{ l g}^{-1}$ produce valores de 2.14 ± 0.04 , 3.46 ± 0.25 y $4.40 \pm 0.41 \text{ l g}^{-1}$ para el coeficiente de la primera, segunda y tercera desorción, respectivamente. Para el caso de 6.25 g l^{-1} los valores tanto para la adsorción como para las desorciones consecutivas, están en el rango de $1.52 \pm 0.10 \text{ l g}^{-1}$. Estos resultados son consistentes con los razonamientos anteriormente efectuados, confirmando que el grado de irreversibilidad del proceso no es atribuible exclusivamente a errores experimentales o a la presencia de partículas en suspensión interférentes, sino al desarrollo de mecanismos de interacción anteriormente expuestos.

d) EFECTO DEL TAMAÑO DE LAS PARTICULAS

Cuando los estudios se realizan utilizando diversas fracciones de quitina en el rango de partículas desde menores de 0.06 mm a mayores de 0.25 mm, se obtienen los resultados mostrados en la Tabla XIV.

Tabla XIV.- Efecto del tamaño de partícula en el porcentaje de dieldrín adsorbido a 1 g l^{-1} de quitina.

Tamaño(mm)	<0.06	0.06-0.10	0.10-0.15	0.15-0.25	>0.25	S. T.
% Adsorbido	68.2	65.5	63.4	62.2	60.1	61.8

S. T., sin tamizar

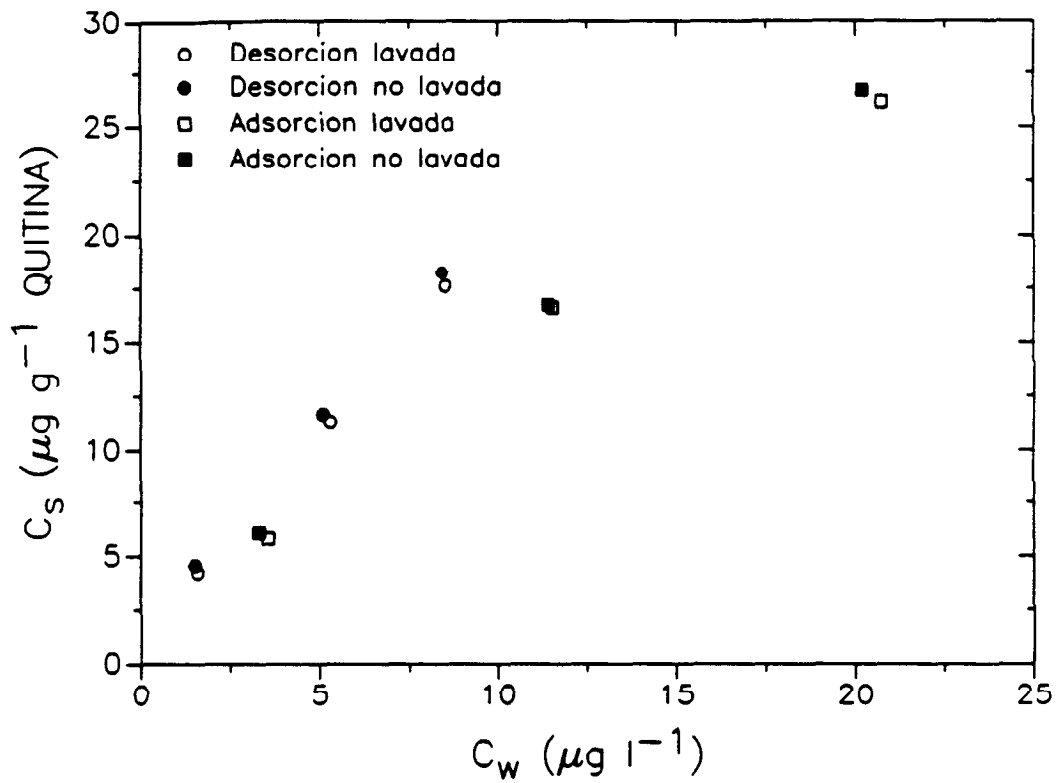


Figura 26.- Isothermas de adsorción y desorción de dieldrín utilizando quitina (1 g l^{-1}) lavada y no lavada con agua para eliminar posibles macromoléculas y partículas coloidales no sedimentables

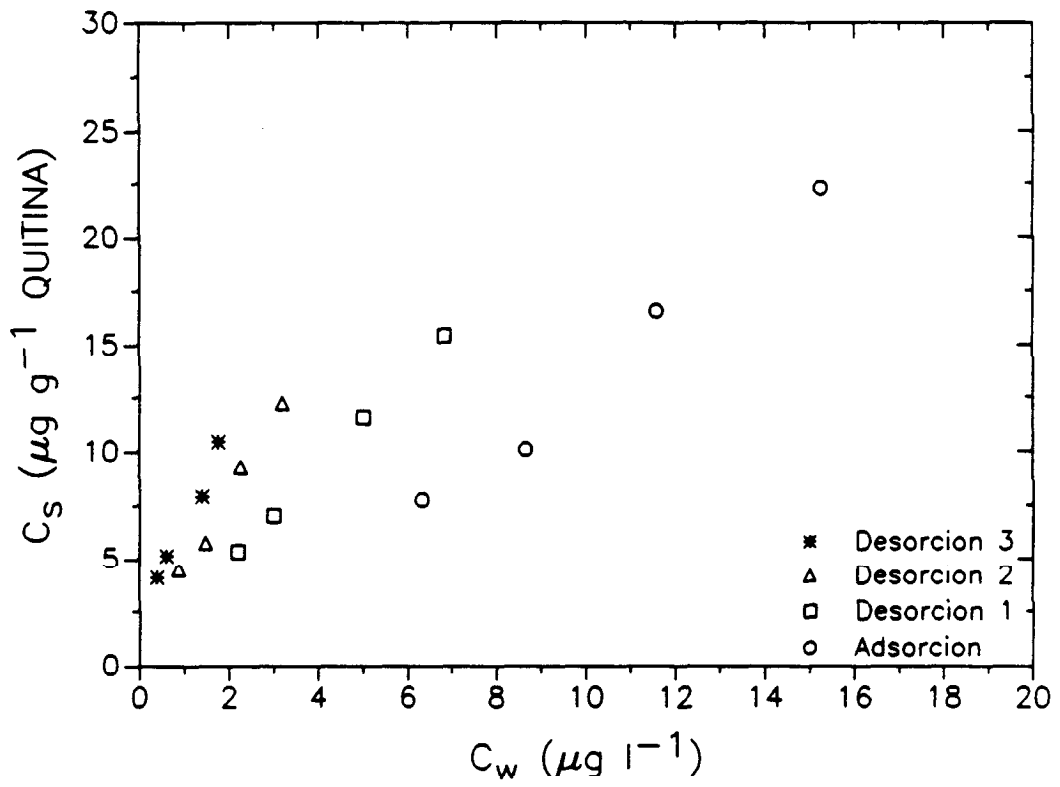


Figura 27.- Isotermas de desorción consecutiva para cuatro concentraciones iniciales de dieldrín en 1 g l^{-1} de quitina. Los valores mostrados son media de los resultados obtenidos de muestras por triplicado

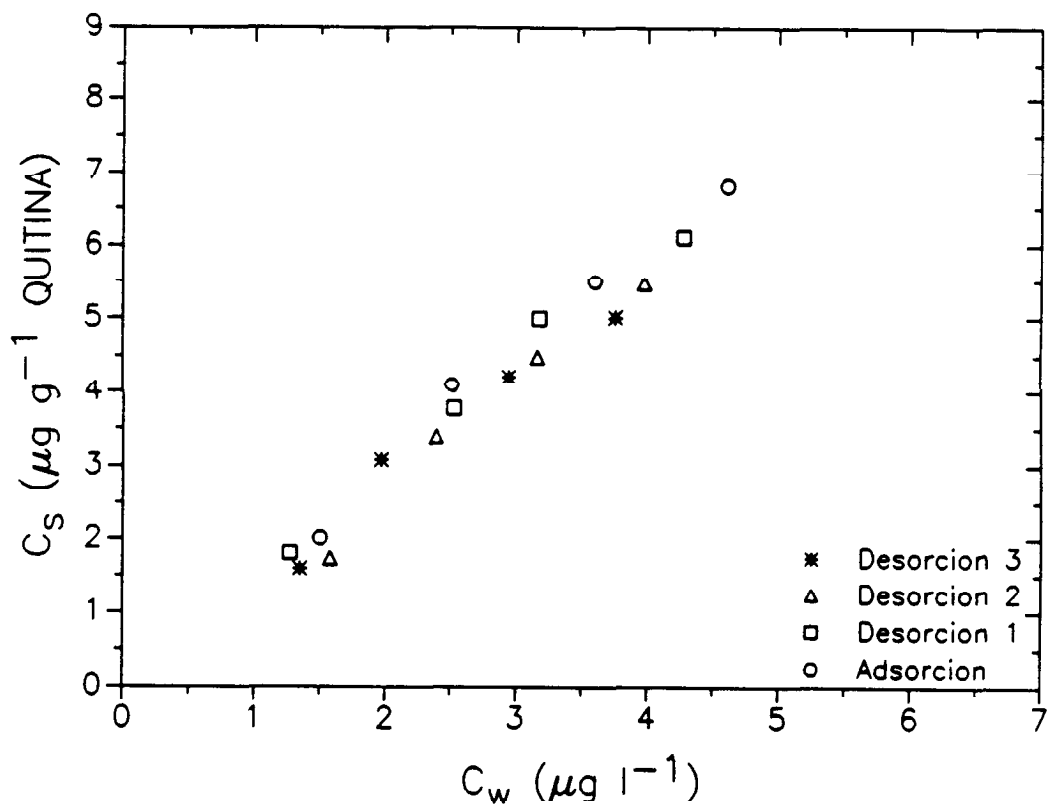


Figura 28.- Isotermas de desorción consecutiva para cuatro concentraciones iniciales de dieldrín en 6.25 g l^{-1} de quitina. El proceso mantiene la reversibilidad tras tres ciclos de desorción.

Los resultados indican una mayor adsorción de dieldrín a fracciones menores de quitina. El ligero aumento de la adsorción, en torno al 2%, al utilizar la quitina sin tamizar frente a la fracción mayor que 0.25 mm, será debido a la adsorción en partículas menores. No obstante, para que el efecto llegue a ser importante, superior al error experimental del tres por ciento, la cantidad de quitina de fracción menor que 0.15 mm por gramo de muestra debería ser del orden del 50%, mientras que en la quitina sin tamizar utilizada, este rango de fracciones era sólo del 3-4%. Podemos concluir, que aunque existe un aumento de la concentración adsorbida al disminuir el tamaño de partícula, o lo que es lo mismo, un aumento del área superficial específica, este aumento no puede dar cuenta por sí solo de la irreversibilidad observada.

III.B.3.- EFFECTO DE LA TEMPERATURA

Los estudios de la adsorción de dieldrín en 1 g l^{-1} de quitina para 5, 22 y 45°C muestran que una disminución en la temperatura de la disolución de agua de mar aumenta el proceso de adsorción, al tiempo que aumenta la irreversibilidad. Por su parte, el aumento en la temperatura hace que el proceso tienda a un comportamiento reversible como puede observarse en la Figura 29 y Tabla XV para 1 g l^{-1} de quitina.

De nuevo podemos concluir que el comportamiento no reversible es consecuencia de los propios mecanismos desarrollados en el proceso de adsorción-desorción. La aplicación de la ecuación de Clausius Clapeyron (21) a los datos mostrados en la Figura 30, para la determinación de la entalpía de esta reacción, aún teniendo en cuenta las salvedades indicadas en la presentación de los resultados para el caso del lindano, da lugar a un valor de $-2.568 \pm 0.409 \text{ Kcal mol}^{-1}$ que cae dentro del rango esperado para la adsorción física. Además, hay

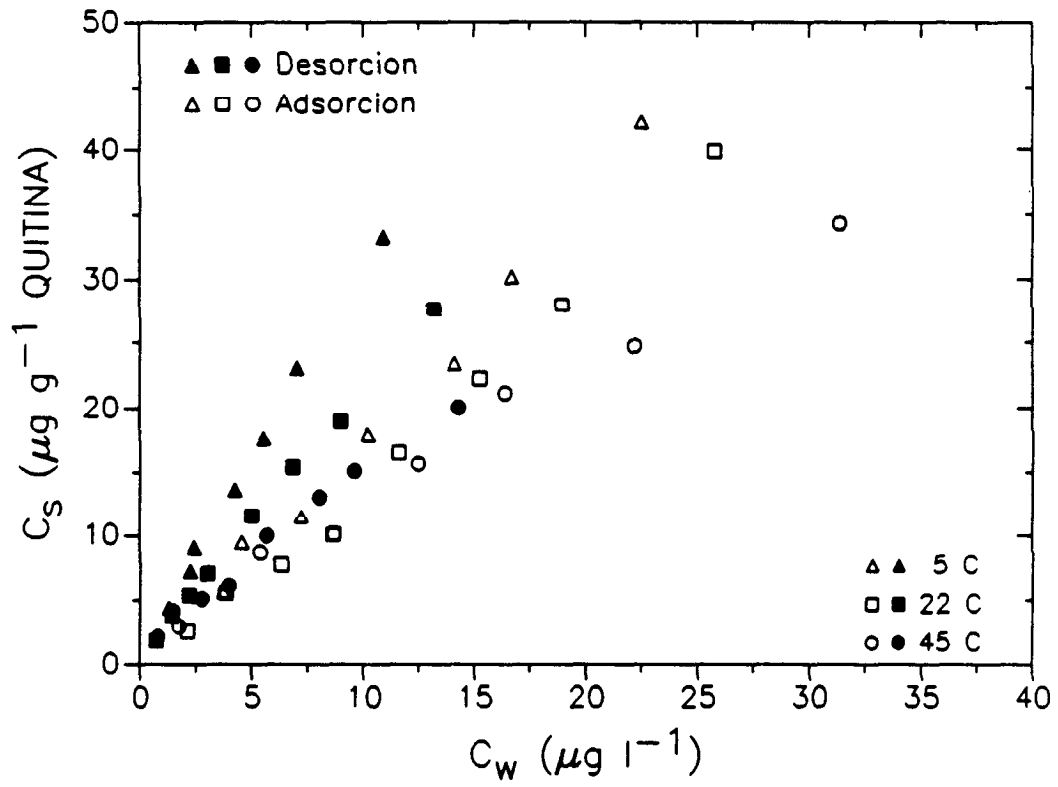


Figura 29.- Isothermas de adsorción y desorción de dieldrín en 1 g l⁻¹ de quitina a las temperaturas del agua de mar de 5, 22 y 45°C

Tabla XV. Coeficientes de partición de adsorción y desorción e índice de irreversibilidad del dieldrín para 1 g l⁻¹ de quitina a diferentes temperaturas

TEMPERATURA °C	ADSORCION	DESORCION	INDICE DE IRREVERSIBILIDAD
	K_a	K_d	K_d/K_a
5	1.868 ± 0.083	3.012 ± 0.008	1.612 ± 0.064
22	1.578 ± 0.050	2.146 ± 0.036	1.360 ± 0.019
45	1.049 ± 0.043	1.339 ± 0.071	1.276 ± 0.128

que tener en cuenta que la mayor contribución a la energía libre del proceso (ΔG) vendrá dada en la adsorción hidrofóbica por la variación de entropía (ΔS) resultante en el proceso de eliminación de la molécula de adsorbente orgánico de la disolución y su posterior adsorción en la superficie hidrofóbica, lo que requiere la extracción de la cavidad ocupada por el pesticida en el disolvente junto con la eliminación de la estructura altamente ordenada en las aguas próximas a las moléculas del dieldrín. Esta contribución es lo suficientemente alta como para explicar, desde el punto de vista termodinámico, el proceso de adsorción, máxime teniendo en cuenta los valores del calor del proceso de adsorción obtenidos.

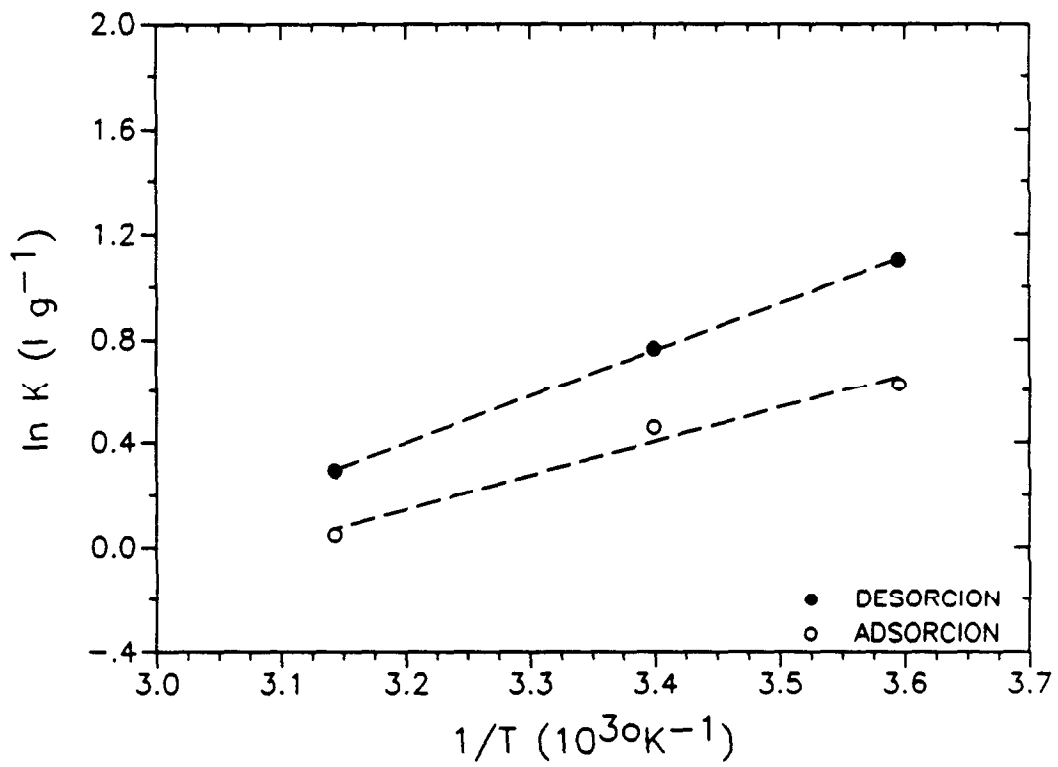


Figura 30.- Representación de la ecuación de Clausius-Clapeyron (Ec. 21) para determinar el calor aparente de adsorción del dieldrín en 1 g l^{-1} de quitina

III.B.4.- EFFECTO DEL pH

Para estimar la influencia del pH en el proceso de adsorción del dieldrín sobre la quitina, se prepararon diversos estudios en los que el pH de la disolución de agua de mar se variaba entre 1 y 8.2. Los resultados obtenidos en experiencias por triplicado para cada pH, Figura 31, indican que a pH ácidos se produce un aumento de la adsorción de dieldrín que puede llegar a ser seis veces superior al encontrado al pH típico del agua de mar. A partir de valores de pH superiores al pH_{PZC} de la quitina se observan valores constantes de K_a , por lo que dado el rango de pH usual en aguas oceánicas, no es de esperar una dependencia apreciable del proceso con respecto a este parámetro fisicoquímico. No obstante, los resultados experimentales obtenidos, indican que la neutralización e incluso desarrollo de carga positiva por parte de los grupos funcionales de la quitina (grupos acetamido) son responsables del incremento de la adsorción observado en los experimentos realizados, como consecuencia lógica de las interacciones de tipo electrostático que se desarrollan bajo los efectos de creación de carga a pH bajos.

III.B.5.- EFFECTO DE LA SALINIDAD

La Tabla XVI y la Figura 32 muestran los resultados obtenidos en el estudio del efecto de la fuerza iónica de la disolución de agua de mar en el proceso de adsorción-desorción de dieldrín.

Como se observa, la adsorción no se ve afectada por cambios en la salinidad de la disolución acuosa. Sin embargo, sí se observa, en la Figura 33 y en la Tabla XVI que una disminución en la salinidad hace que el proceso sea completamente reversible ($K_a = K_d$ para $S = 15 \text{ ‰}$). La disminución de iones en disolución al disminuir la fuerza iónica de la

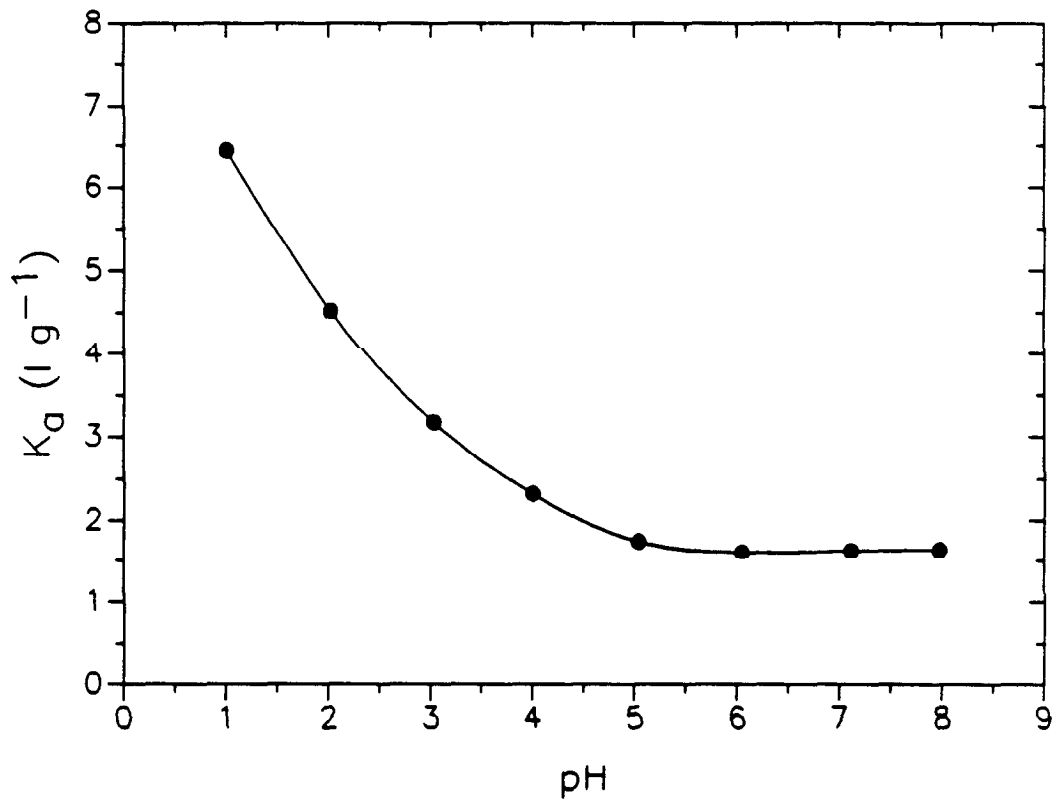


Figura 31.- Efecto del pH de disoluciones de agua de mar en el coeficiente de partición para el proceso de adsorción del dieltrín en $1\ g\ l^{-1}$ de quitina.

Tabla XVI. Coeficientes de partición de adsorción y desorción e índice de irreversibilidad del dieldrín para 1 g l⁻¹ de quitina a diferentes salinidades

SALINIDAD ‰	ADSORCION	DESORCION	INDICE DE IRREVERSIBILIDAD
	K _a	K _d	K _d /K _a
15.34	1.602 ± 0.049	1.596 ± 0.050	0.996 ± 0.001
25.56	1.559 ± 0.057	1.897 ± 0.044	1.217 ± 0.016
36.52	1.578 ± 0.050	2.146 ± 0.036	1.360 ± 0.019

disolución no favorece la neutralización de las cargas superficiales de la quitina por lo que, y de acuerdo con la curva obtenida para el efecto del pH en los coeficientes de partición de la adsorción, el desarrollo de interacciones coulombicas entre los grupos superficiales de la quitina y la molécula ligeramente polarizada de dieldrín disminuye dando lugar a una liberación mayor de pesticida que se traduce en un comportamiento reversible del dieldrín a bajas salinidades. Así pues, podemos indicar que debido al carácter más hidrofóbico del dieldrín frente al lindano, a la posibilidad de que esta molécula por su asimetría presente una polaridad incrementada por su presencia en un medio de alta fuerza iónica y a la disminución mostrada por la adsorción y desorción del dieldrín en la quitina a diferentes salinidades, cuando nos encontramos en medios de alta salinidad, el dieldrín presenta afinidades semejantes tanto por sitios neutralizados o con restos positivos producidos por adsorción de

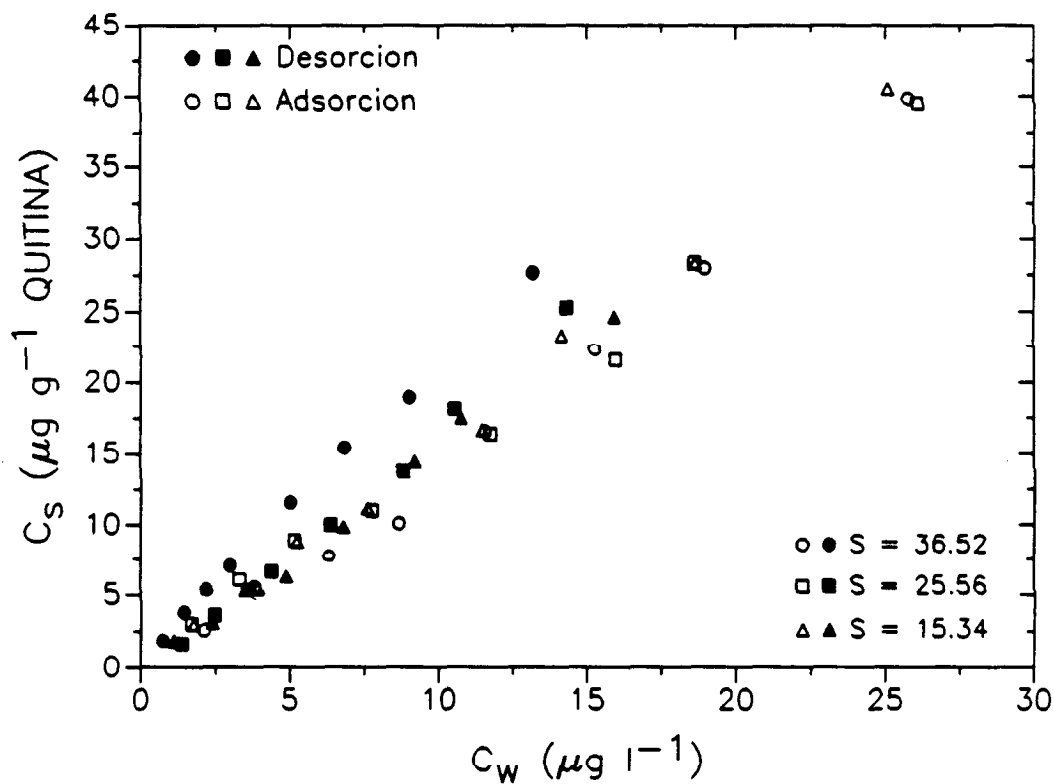


Figura 32.- Efecto de la salinidad del medio en las isothermas de adsorción y de desorción del dieltrín en 1 g l^{-1} de quitina. Las salinidades de 15.34‰ y 25.56‰ se obtienen por dilución del agua de mar de salinidad 36.52‰

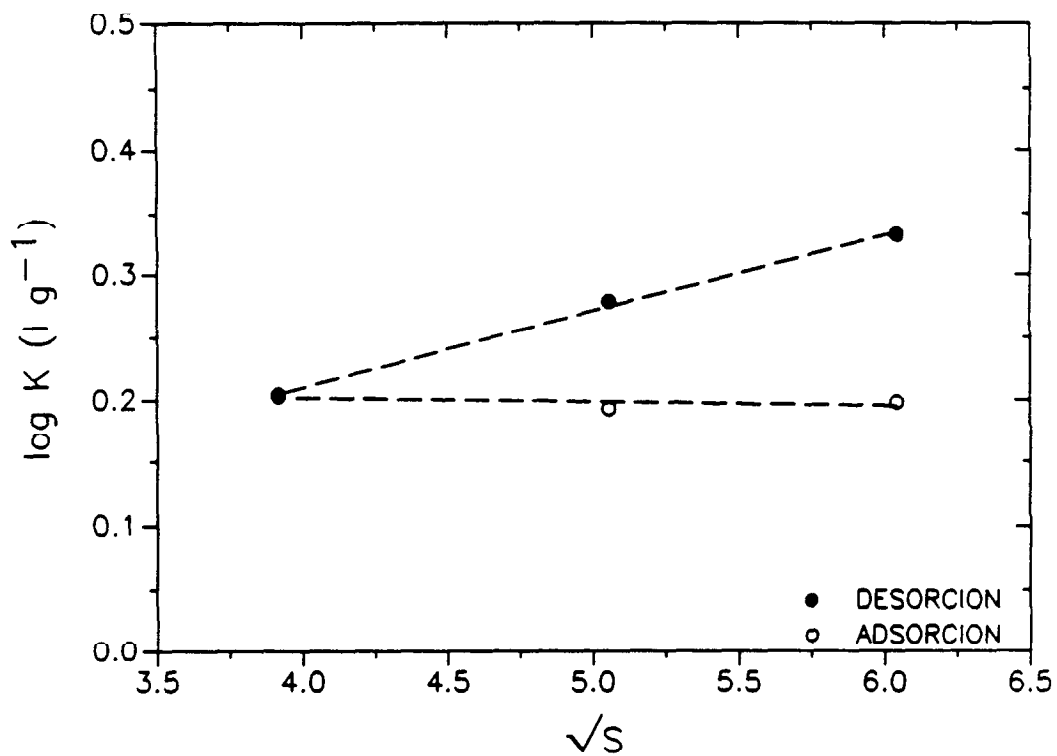


Figura 33.- Dependencia lineal de los coeficientes de partición para los procesos de adsorción y desorción de dieldrín con la raíz de la fuerza iónica del medio.

caciones de la disolución y localizados en la superficie, mostrado en los trabajos de González-Dávila y Millero (1990) y González-Dávila y Col. (1990), como por sitios que originan interacciones hidrofóbicas pesticida-quitina. Esta similar afinidad explicaría la invariabilidad de la adsorción frente a la salinidad y que a altas salinidades (mayor neutralización) el proceso sea irreversible. A bajas salinidades como las interacciones electrostáticas se encontrarán reducidas, predominando interacciones de naturaleza hidrofóbica, el proceso tenderá hacia la reversibilidad. La dependencia lineal observada entre el $\log K_d$ y \sqrt{S} , con pendiente 0.0605 ± 0.0034 , indica que el paso del dieldrín desde un agua de baja salinidad, por ejemplo en un río, un lago o en aguas residuales hasta el agua de mar lleva consigo que la cantidad retenida por la quitina se vea incrementada, actuando, bajo estas circunstancias, la quitina como un agente acumulador y purificador del agua de mar, interviniendo así de forma directa en el mecanismo de transporte del contaminante en el medio acuático.

III.C.- ENDRIN

III.C.1.- CINETICA DE ADSORCION-DESORCION

La Figura 34 muestra los resultados de diversos experimentos por triplicado del estudio de la cinética de los procesos de adsorción y de desorción con períodos de equilibración en el rango desde unos pocos minutos hasta cuatro días. Ambos experimentos se caracterizan por una primera fase rápida, seguida de un período donde la variación de la concentración adsorbida con el tiempo es menor y que converge a un valor constante para tiempos superiores a unas 15-20 horas. Estos datos permiten representar al proceso cinético de adsorción y de desorción del endrín en quitina en base a un modelo cinético en dos etapas, correspondientes a cinéticas de corto y largo alcance, de acuerdo con Karickhoff (1980). Si representamos la fracción de aproximación al equilibrio, f , de la concentración de endrín en fase acuosa C_w , frente al tiempo de equilibración, se puede resolver esta aproximación al equilibrio de adsorción en dos segmentos. En la Figura 35, el logaritmo de la cantidad f

$$f = \frac{C_w - C_w^e}{C_w^e} \quad (24)$$

aparece representado frente al tiempo que ha permanecido el endrín en equilibrio con la mezcla quitina-agua de mar, donde C_w^e es la concentración en el equilibrio de pesticida en la fase acuosa. El valor de C_w^e , en función de la concentración total de contaminante, C , vendrá dado por

$$C_w^e = \frac{C}{1 + \rho K_p} \quad (25)$$

donde ρ es la concentración de quitina en $g\ l^{-1}$.

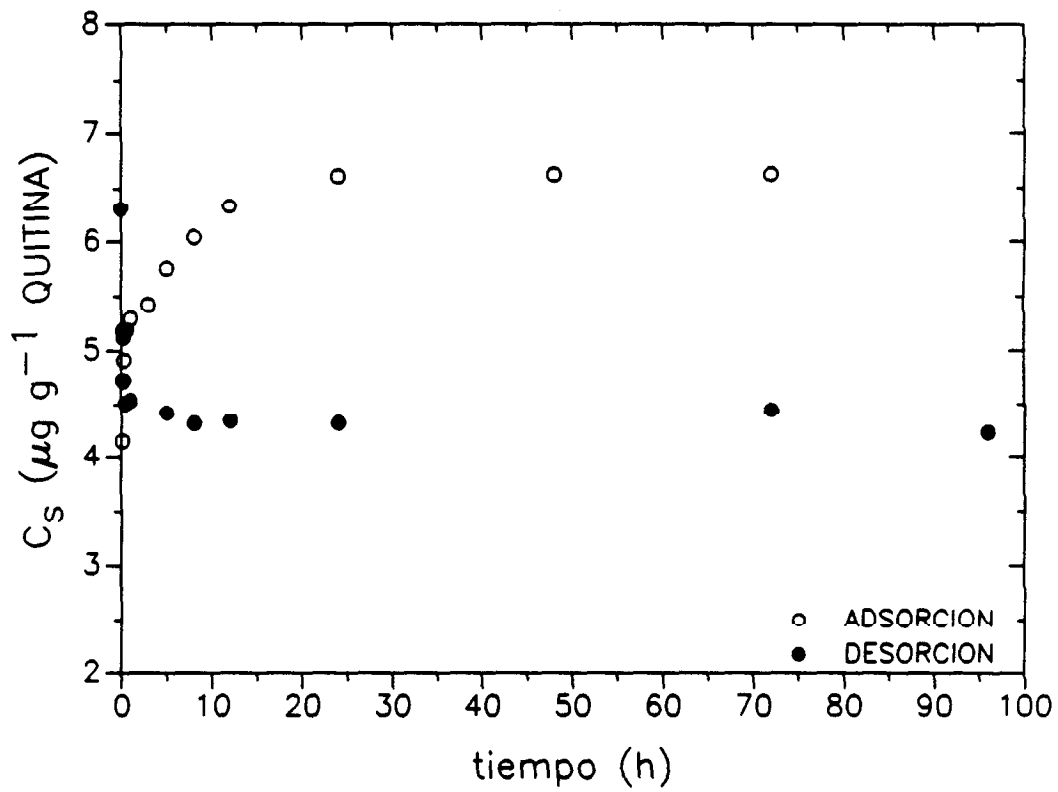


Figura 34.- Cinéticas de adsorción y desorción de $18.75 \mu\text{g l}^{-1}$ de endrín en 1 g l^{-1} de quitina en agua de mar.

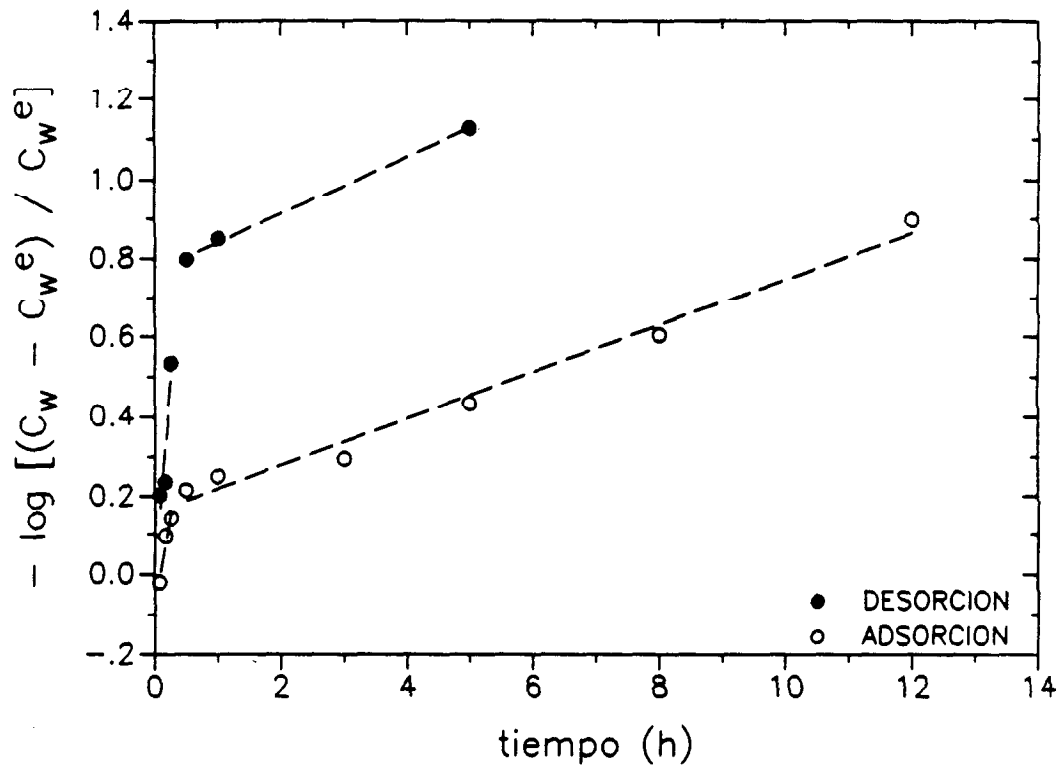


Figura 35.- Representación de la fracción de aproximación al equilibrio de adsorción y desorción, $\log f$, en función del tiempo de equilibración. La existencia de dos etapas en el proceso cinético global viene determinada por la presencia de dos tramos

La Tabla XVII resume las constantes de velocidad que se corresponden con las pendientes de las porciones lineales de la representación de $\log f$ frente a t . Se observa que las constantes de velocidad para la obtención del equilibrio difieren en un factor de 16 en los dos segmentos temporales.

Tabla XVII.- Constantes de velocidad para la aproximación al equilibrio de adsorción y desorción del endrín ($m = 1 \text{ g l}^{-1}$)

Proceso rápido adsorción (h^{-1})	Proceso lento adsorción (h^{-1})	Procesos rápido desorción (h^{-1})	Proceso lento desorción (h^{-1})	k_d (h^{-1})	X_1
0.9574 ± 0.2477	0.0586 ± 0.0038	1.7781 ± 0.9164	0.0717 ± 0.0033	0.0810 ± 0.0005	0.457

De igual forma, la representación de la fracción f de aproximación al equilibrio para la concentración de endrín en la fase acuosa en el proceso de desorción, aparece recogida en la Figura 35, mostrando la existencia de dos segmentos de pendientes claramente diferenciadas. Las constantes de velocidad se recogen en la Tabla XVII. Teniendo en cuenta la magnitud de las desviaciones estándar, la aproximación al equilibrio tanto para el proceso de adsorción como para el de desorción, se puede describir, aproximadamente, utilizando las mismas constantes de velocidad.

Si el proceso de adsorción se describe a través de un modelo cinético simple de primer orden en ambas direcciones



donde k_1 es la constante de velocidad de pseudo-primer orden para el proceso de adsorción y k_{-1} , es la constante de velocidad de pseudo-primer orden para el proceso de desorción, la aproximación cinética al equilibrio vendrá dada por

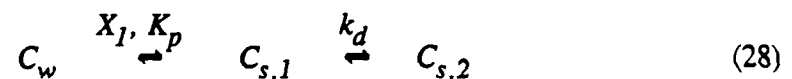
$$f = f_0 \exp (k_1 + k_{-1}) t \quad (27)$$

De acuerdo con este modelo, una representación de $\log f$ frente a t (Figura 35) debería dar una línea recta con intersección $\log f_0$. Sin embargo, el comportamiento fenomenológico distingue claramente dos segmentos que difieren en su evolución temporal.

Al objeto de describir tal comportamiento, hemos utilizado un modelo cinético simple que distingue dos componentes:

1.- Una componente rápida, a través de la cual se consigue la adsorción de una fracción X_1 respecto a la capacidad total adsorbente de la quitina a través de un proceso rápido que requiere sólo unos pocos minutos para la equilibración con el contaminante en la fase acuosa. Para esta componente se asume que el equilibrio de adsorción se alcanza y la concentración de contaminante adsorbido en este proceso vendrá dado por $C_{s,1}$, respecto a la masa total de quitina.

2.- Una componente mucho más lenta, a través de la que se produce la adsorción de la fracción $(1 - X_1)$ respecto a la capacidad total de adsorción de la quitina. La concentración de contaminante adsorbido, se expresa por $C_{s,2}$



$$C_{s,1} = X_1 K_p C_w \quad \text{para } t \geq t_1 \quad (29)$$

Por $C_{s,1}$ y $C_{s,2}$ expresamos tanto las concentraciones de pesticida adsorbido rápidamente y de forma mucho más lenta como los sitios o estados, $s,1$ y $s,2$, respectivamente, sobre los

que se producen dichos procesos. k_d es una constante de velocidad de primer orden para el movimiento de pesticida hacia y desde $C_{s,2}$ y t_l es el tiempo requerido para el equilibrio de adsorción de $C_{s,1}$ y C_w .

Este modelo describe (para $t \geq t_l$) la cinética de interacción del estado de equilibrio $C_w - C_{s,1}$ con el estado de adsorción menos accesible $C_{s,2}$. Indicar que $C_{s,1}$ y $C_{s,2}$ sólo se distinguen por la cinética de transporte del pesticida desde el agua. El coeficiente de partición K_p es el mismo para la adsorción en ambos estados.

$$C_{s,2}^o = (1 - X_1) K_p C_w^o \quad (30)$$

Este cambio de velocidad del pesticida entre $C_{s,1}$ y $C_{s,2}$ vendrá condicionado por la diferencia de las concentraciones en los diferentes puntos.

$$\frac{d \left(\frac{C_{s,2}}{1 - X_1} \right)}{dt} = k_d \left(\frac{C_{s,1}}{X_1} - \frac{C_{s,2}}{1 - X_1} \right) \quad (31)$$

$C_{s,1}/X_1$ y $C_{s,2}/(1 - X_1)$ se corresponden con las concentraciones localizadas dentro de cada estado de adsorción respectivo, ya que las concentraciones $C_{s,1}$ y $C_{s,2}$ vienen dadas en función de la concentración total de partículas. En esta expresión se considera que k_d gobierna el movimiento en ambas direcciones y que K_p gobierna el equilibrio de adsorción para ambos estados.

El balance de masas da

$$C_w + \rho (C_{s,1} + C_{s,2}) = C \quad (32)$$

$$(1 + X_1 \rho K_p) \frac{dC}{dt} + \rho \frac{dC_{s,2}}{dt} = 0 \quad (33)$$

Las ecuaciones (29) a (33) dan como expresión para la forma integrada de la fracción de aproximación al equilibrio

$$f = f_1 \exp [- B (t - t_1)] \quad (34)$$

donde f_1 es el valor de f para $t = t_1$, y B viene dado por

$$B = \left(\frac{1 + \rho K_p}{1 + X_1 \rho K_p} \right) k_d \quad (35)$$

Bajo las condiciones de adsorción indicadas,

$$C_{w,1} = \frac{C}{1 + X_1 \rho K_p} \quad (36)$$

y

$$f_1 = \frac{(1 - X_1) \rho K_p}{1 + X_1 \rho K_p} \quad (37)$$

El mismo comportamiento analítico descrito en la ecuación (34) se puede obtener a través de un modelo similar en el que el estado lento, $C_{s,2}$, se alcance directamente desde la fase acuosa a través de un proceso de pseudo-primer orden. Cuando $C_{s,1}$ y C_w permanecen en equilibrio, el punto de acceso hacia $C_{s,2}$, es decir, directamente vía C_w o $C_{s,1}$, no se podrá distinguir.

Haciendo uso de una regresión lineal de mínimos cuadrados de la parte lenta ($t \geq t_1$) de los datos de aproximación al equilibrio, de acuerdo con la ecuación (34), podemos obtener los valores correspondientes a la fracción X_1 y a la constante de velocidad de primer orden k_d para el movimiento del contaminante (Tabla XVII). X_1 resulta así un valor de 0.457 ± 0.004 y k_d un valor de $0.08103 \pm 0.0005 \text{ h}^{-1}$.

De esta forma, teniendo en cuenta que en el equilibrio de adsorción, que se alcanza a partir de unas 15-20 horas de equilibración (Figura 34), se adsorbe a la quitina el 58% del endrín disuelto en el agua de mar bajo las condiciones experimentales aquí descritas, aproximadamente el 45% de la concentración total adsorbida se alcanza en un período muy

corto de tiempo. La componente más lenta en la adsorción tendrá tiempos característicos que pueden abarcar desde minutos hasta semanas e incluso meses y años, dependiendo del contaminante orgánico y que para el caso en particular del endrín, es de unas 15 horas.

Por consiguiente, los estudios de equilibración de la adsorción-desorción de endrín en quitina en agua de mar deben tener en cuenta la necesidad de utilizar tiempos de equilibración de unas 30 horas para que se asegure la completa adsorción y desorción del pesticida. De otra forma, los datos que se obtuvieran no serían representativos del proceso real sino consecuencia de una incompleta adsorción-desorción.

III.C.2.- EFFECTO DE LA CONCENTRACION

a) ISOTERMAS DE ADSORCION

En la Figura 36 se representan las isotermas de adsorción del endrín para el rango de concentraciones inferiores a $65 \mu\text{g l}^{-1}$ para concentraciones de quitina comprendida entre 0.5 g l^{-1} y 8 g l^{-1} en agua de mar, de salinidad 36.52‰. El tiempo de equilibración, de acuerdo con los resultados mostrados anteriormente, es de 30 horas. Al igual que para el dieldrín, para el rango de concentraciones de endrín estudiado, las isotermas de adsorción son lineales y además independientes de la concentración de quitina para el rango utilizado. De acuerdo con la ecuación (22) los coeficientes de partición K_d para las correspondientes concentraciones de quitina aparecen recogidos en la Tabla XVIII. El valor medio del coeficiente de partición para la adsorción de endrín es 1.3745 ± 0.089 , ligeramente inferior al correspondiente al dieldrín lo que concuerda con el menor valor de su hidrofobicidad ($\log K_{ow} = 4.40$ para el endrín frente a $\log K_{ow} = 5.48$ para el dieldrín), siendo retenida por la quitina un 58% de la concentración inicial presente en el medio.

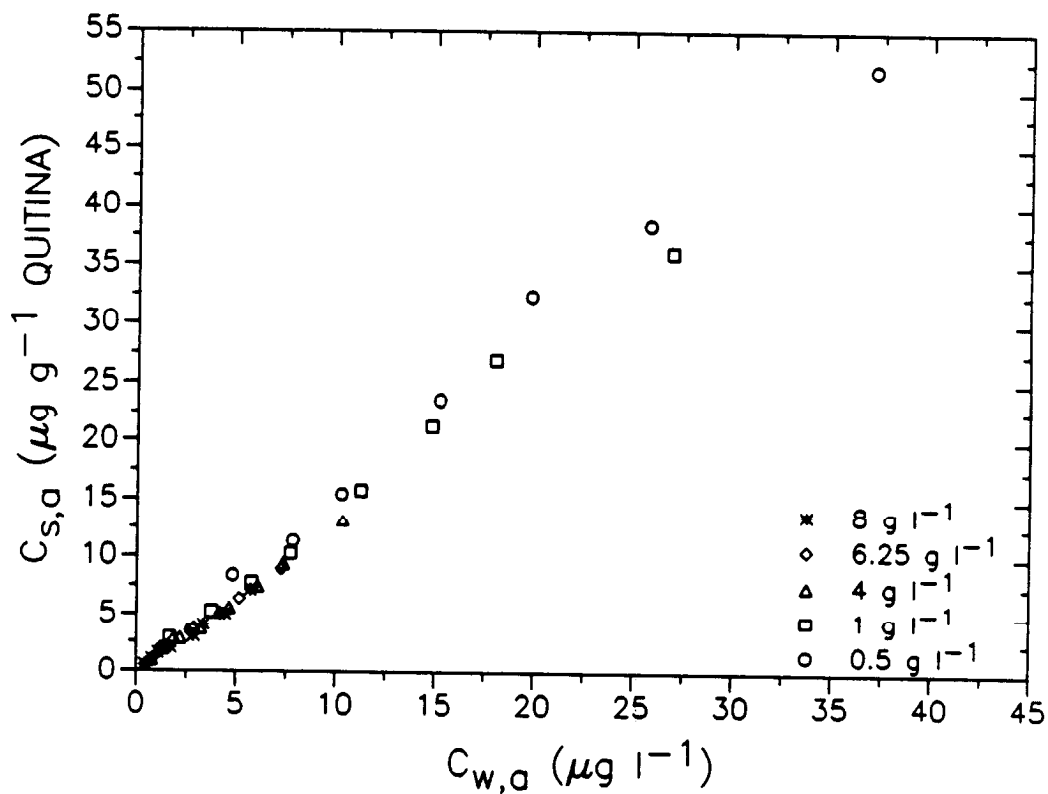


Figura 36.- Isotermas del proceso de adsorción del endrín para diferentes concentraciones de quitina en el rango de 0.5 g l^{-1} a 8 g l^{-1} , en agua de mar. El tiempo de equilibración se mantiene en todos los casos en 30 h.

Tabla XVIII. Parámetros de las isothermas lineales de adsorción, desorción e índice de irreversibilidad del endrín para diferentes concentraciones de quitina

[QUITINA] g l ⁻¹	ADSORCION	DESORCION	INDICE DE IRREVERSIBILIDAD
	K _a	K _d	K _d /K _a
0.5	1.3869 ± 0.0557	3.2006 ± 0.2351	2.3077 ± 0.0739
1	1.3707 ± 0.0446	1.8374 ± 0.0356	1.3405 ± 0.0171
4	1.3335 ± 0.0274	1.4569 ± 0.0249	1.0925 ± 0.0053
6.25	1.3098 ± 0.0299	1.2560 ± 0.0304	0.9589 ± 0.0208
8	1.2978 ± 0.0527	1.3118 ± 0.0706	1.0108 ± 0.0128

b) ISOTERMAS DE DESORCION

Las Figuras 37 y 38 muestran las isothermas de desorción de endrín para las diferentes concentraciones de quitina estudiadas y las isothermas de adsorción-desorción de endrín a concentraciones de 0.5, 1 y 6.25 g l⁻¹ de quitina, repectivamente.

Como se observa en estas Figuras y en los correspondientes valores del coeficiente de partición para la desorción y del coeficiente de irreversibilidad K_d/K_a en la Tabla XVIII, el proceso no es totalmente reversible a bajas concentraciones de quitina. Sólo a concentraciones superiores a 6.25 g l⁻¹ el proceso es totalmente reversible, como se muestra en la Figura 39 para la dependencia logarítmica de los coeficientes de partición para los

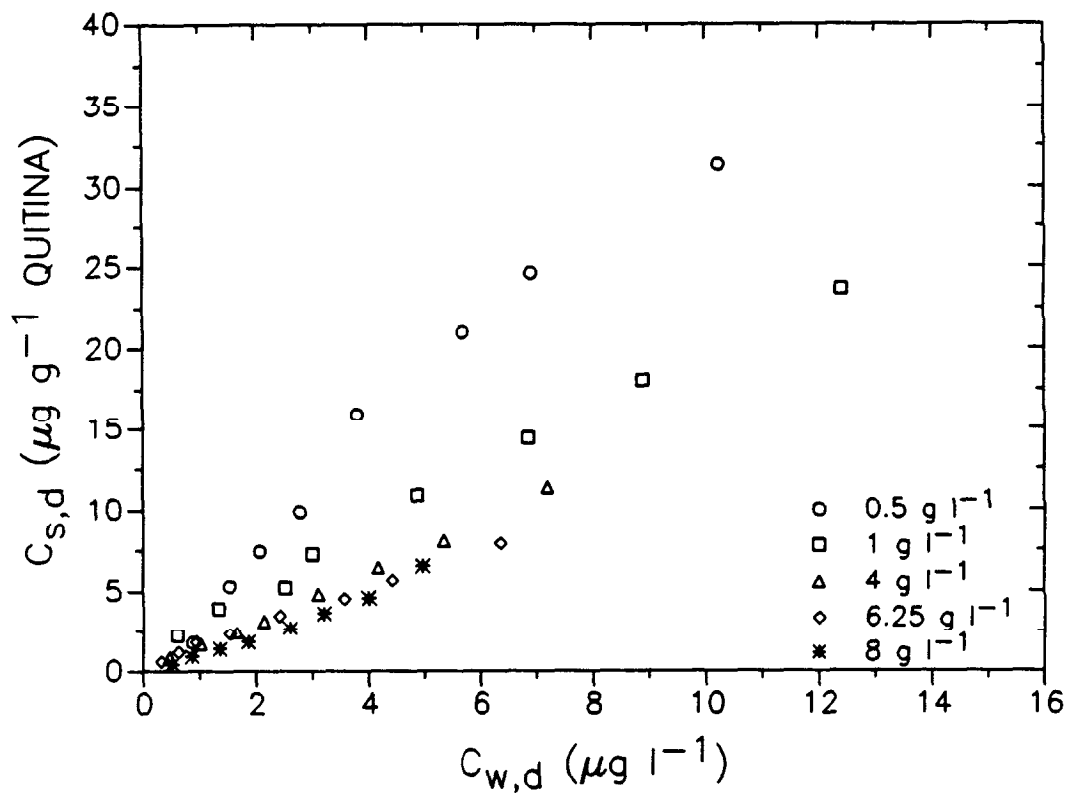


Figura 37.- Efecto de la concentración de quitina en el rango de 0.5 g l^{-1} a 8 g l^{-1} en la desorción de endrín previamente adsorbido según los datos mostrados en la Figura 36.

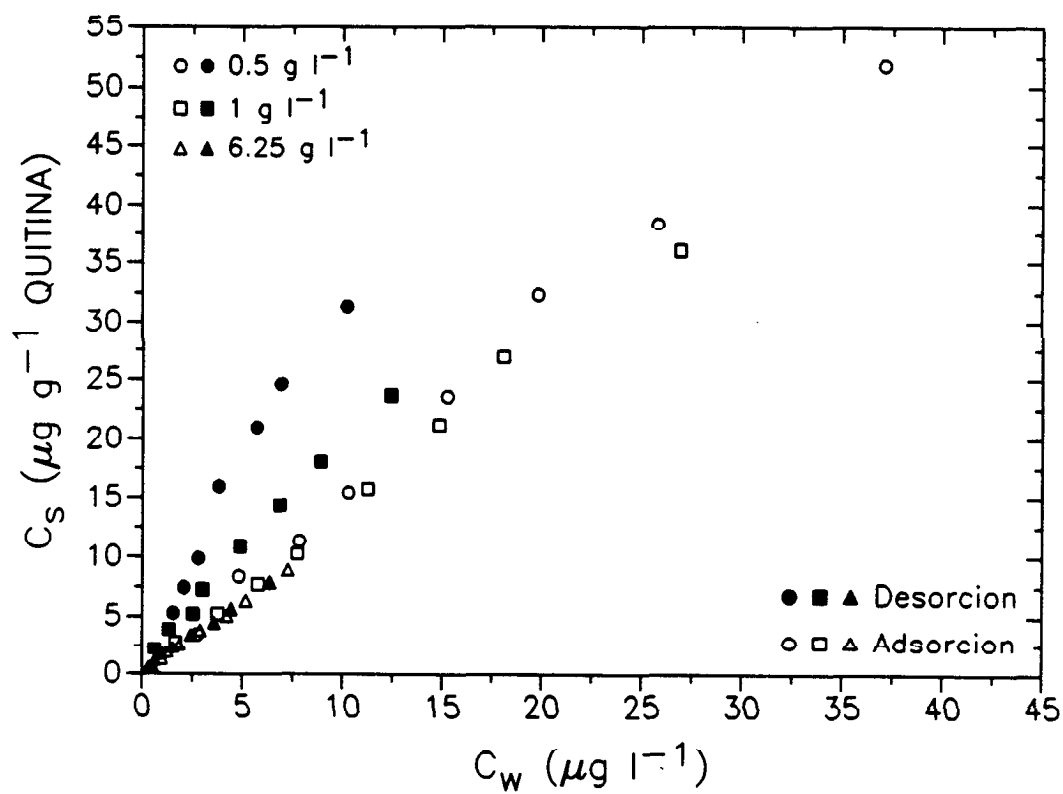


Figura 38.- Isothermas de adsorción y desorción simple de endrín en agua de mar para concentraciones de quitina de 0.5 g l⁻¹, 1 g l⁻¹ y 6.25 g l⁻¹.

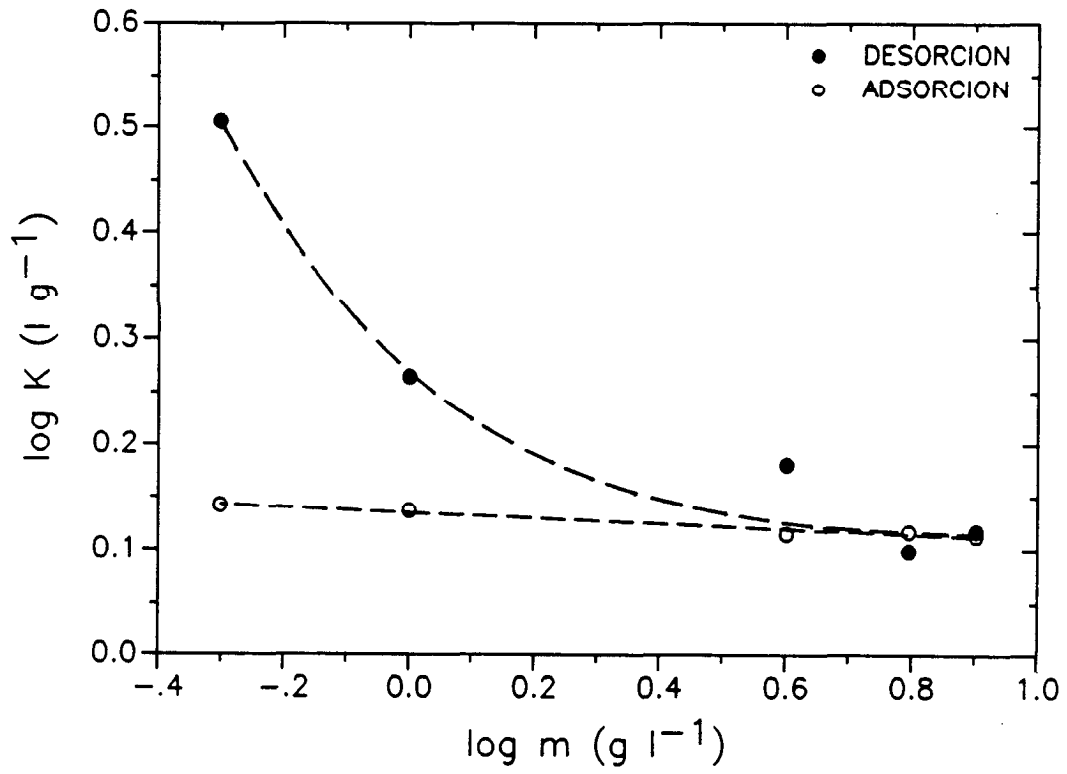


Figura 39.- Dependencia logarítmica de los coeficientes de partición de adsorción y desorción del endrín con la masa de quitina

procesos de adsorción y desorción. Tal y como decíamos para el caso del dieldrín, la dependencia del coeficiente de partición para la desorción con la masa de quitina utilizada parece indicar que la adsorción de endrín tiene lugar en sitios que presentan distintas propiedades de comportamiento frente al pesticida, como consecuencia entre otras razones, de la fuerza iónica del medio, agua de mar. Debido por un lado, a la heterogeneidad de la superficie de la quitina, con grupos superficiales que pueden ver alterada sus propiedades hidrofóbicas y electrostáticas por la salinidad del agua de mar, y por otro, al propio aumento de la concentración de quitina, que parece disminuir la cantidad de sitios capaces de retener con mayor fuerza al endrín, al verse implicados en interacciones quitina-quitina a altas concentraciones de adsorbente, el proceso se transforma en reversible.

c) DESORCIONES CONSECUTIVAS

Los resultados obtenidos para la desorción consecutiva de cuatro concentraciones de endrín previamente adsorbido a 1, 4 y 6.25 g l⁻¹ de quitina se muestran en las Figuras 40, 41 y 42, respectivamente. En todos los casos, las isotermas correspondientes a los tres ciclos de desorción mantienen el comportamiento lineal observado en la adsorción. Muestran, además, que conforme aumenta la concentración de quitina la desviación respecto al comportamiento reversible se va haciendo menor, de forma que para concentraciones de quitina de 1, 4 y 6,25 g l⁻¹ el índice de irreversibilidad definido en este caso como $K_{d,i}/K_a$, varía según la Tabla XIX.

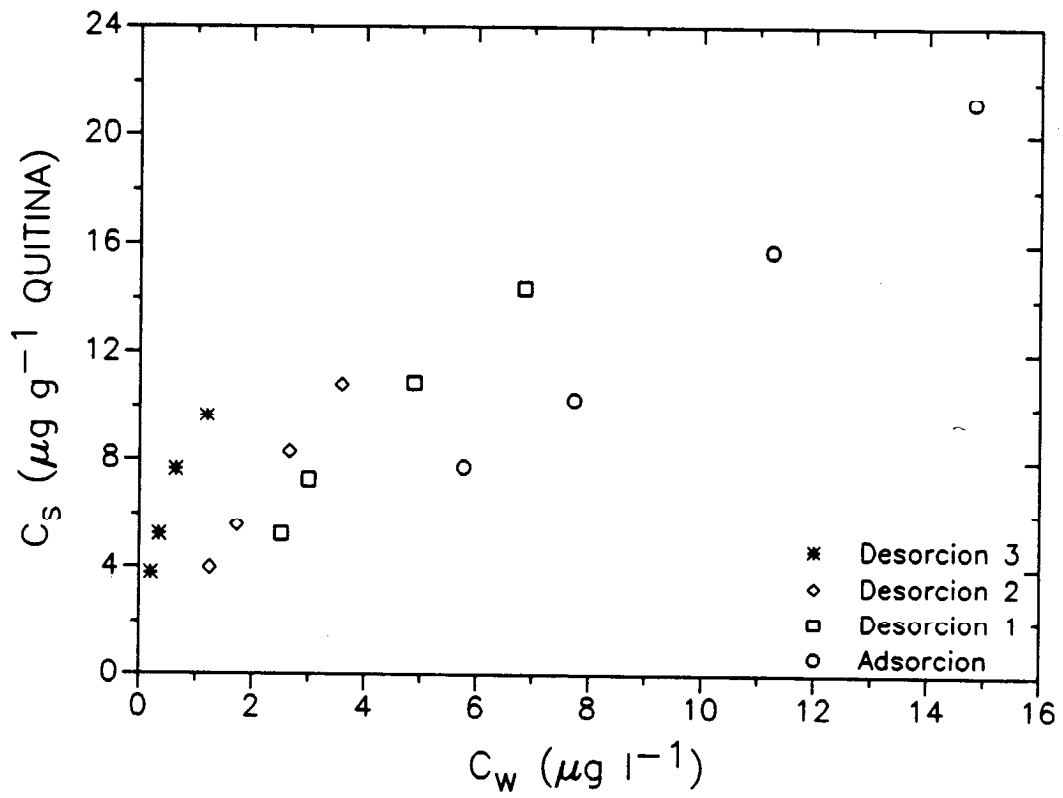


Figura 40.- Desorciones consecutivas para cuatro concentraciones de endrín adsorbido en 1 g l^{-1} de quitina. La irreversibilidad es manifiesta en todos los procesos.

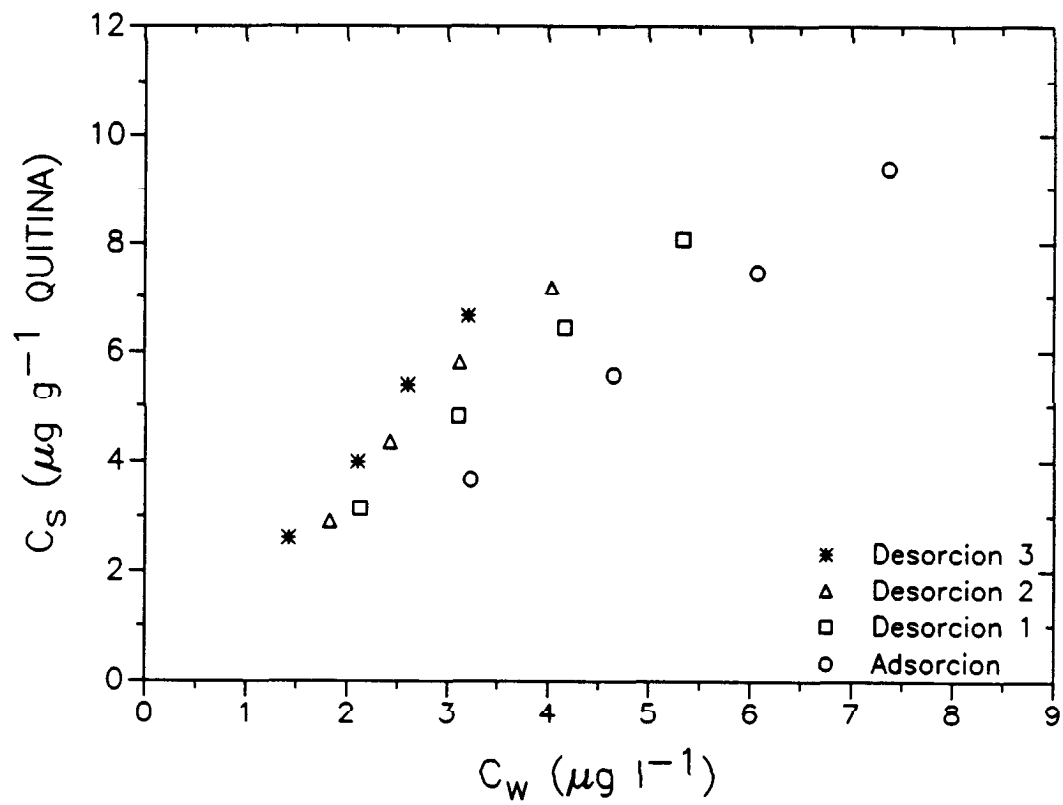


Figura 41.- Desorciones consecutivas para cuatro concentraciones de endrín adsorbido en 4 g l^{-1} de quitina.

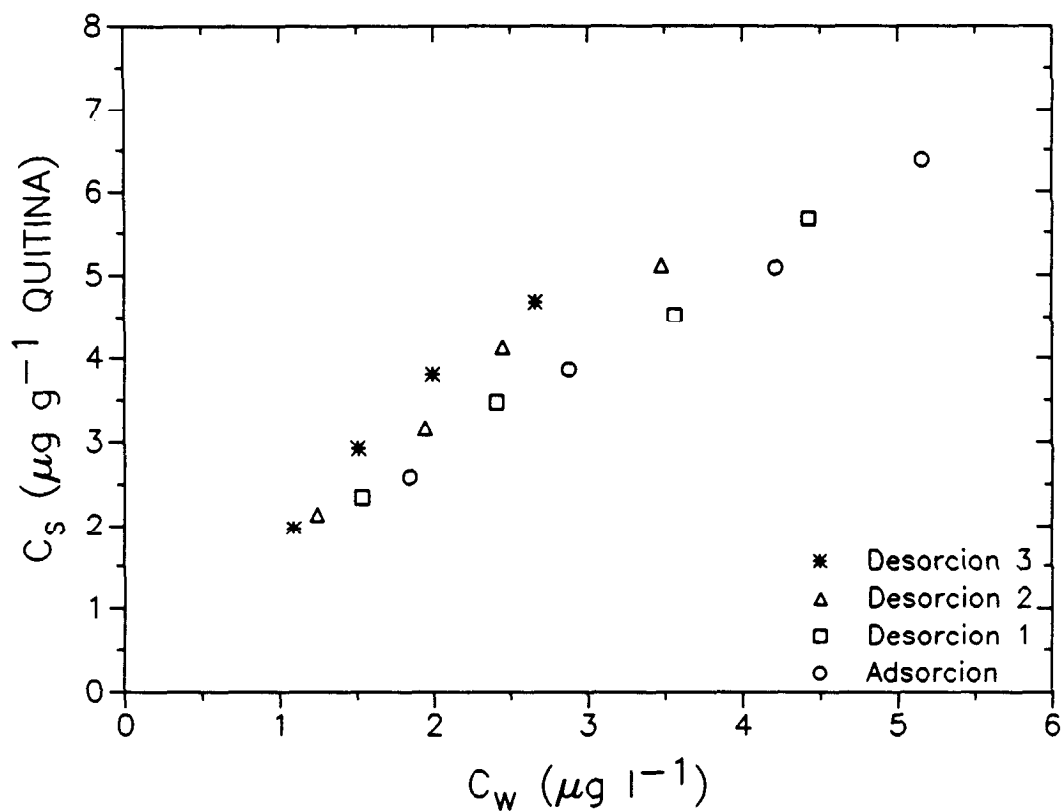


Figura 42.- Desorciones consecutivas para cuatro concentraciones de endrín adsorbido en 6.25 g l^{-1} de quitina. El proceso se puede considerar reversible dentro del error experimental.

Tabla XIX.- Indices de irreversibilidad para las desorciones consecutivas de endrín adsorbido a diferentes concentraciones de quitina

[QUITINA] g l ⁻¹	K _{d,1} /K _a	K _{d,2} /K _a	K _{d,3} /K _a
1	1.340 ± 0.017	2.125 ± 0.028	4.218 ± 0.136
4	1.092 ± 0.005	1.481 ± 0.061	1.765 ± 0.051
6.25	0.959 ± 0.021	1.038 ± 0.012	1.172 ± 0.091

Se observa así, que para 6.25 g l⁻¹ de quitina, la reversibilidad se mantiene tras los diversos ciclos de desorción y las desviaciones respecto a la unidad en el índice de irreversibilidad pueden ser debidas a errores acumulados en los distintos procesos de adsorción-desorción. Sin embargo, muestra que a bajas concentraciones de quitina la irreversibilidad es real, y no debida exclusivamente a pérdidas de micropartículas de quitina en suspensión. Esto se confirma, además, a través del estudio realizado utilizando quitina lavada y sin lavar obteniéndose resultados similares en ambos casos y con un comportamiento semejante a los mostrados en las Figuras 13 y 26 correspondientes al lindano y dieldrín, respectivamente.

d) EFECTO DEL TAMAÑO DE LAS PARTICULAS

Para estimar el efecto del tamaño de las partículas en el proceso de adsorción de endrín en quitina, se realizaron los estudios de adsorción en 1 g l⁻¹ de quitina que previamente había sido tamizada obteniéndose seis fracciones en el rango de < 0.06 mm y

> 0.25 mm. Los resultados obtenidos expresados en tanto por ciento adsorbido se recogen en la Tabla XX.

Tabla XX.- Efecto del tamaño de las partículas de quitina en la adsorción de endrín en agua de mar

Tamaño(mm)	<0.06	0.06-0.10	0.10-0.15	0.15-0.25	>0.25	S. T.
% Adsorbido	62.8	61.5	60.9	59.2	55.4	56.8

S. T., sin tamizar

De igual forma que para el dieldrín, los resultados indican un aumento de la capacidad de adsorción para las fracciones más pequeñas (área superficial específica superior) con una diferencia de 6 unidades al trabajar con 1 g l^{-1} de quitina de fracción menor de 0.06 mm respecto a la quitina sin tamizar. De nuevo, podemos indicar que para que el efecto sea apreciable, más del 50% de la quitina original debería ser de fracción menor a 0.06 mm. Por lo tanto, en base a estos estudios y a los estudios anteriormente citados utilizando quitina lavada y sin lavar, podemos concluir que la histéresis observada no es efecto que se pueda atribuir exclusivamente a la presencia de partículas adsorbentes no sedimentables.

III.C.3.- EFECTO DE LA TEMPERATURA

La Figura 43 y la Tabla XXI muestran el efecto que la temperatura de la disolución produce sobre los procesos de adsorción y de desorción de endrín para 1 g l^{-1} de quitina. Se observa claramente que un aumento de la temperatura desde 5°C a 45°C disminuye los coeficientes de partición tanto de los procesos de adsorción como los de desorción, al tiempo que se aproximan unos a otros a altas temperaturas, convirtiéndose en un proceso reversible. La entalpía del proceso de adsorción determinado por la aplicación de la ecuación de Clausius-Clapeyron (Figura 44) es $\Delta H = -0.840 \pm 0.325 \text{ Kcal mol}^{-1}$ correspondiente a una reacción exotérmica con un valor característico de un proceso de adsorción física. Indicar además, que dada la irreversibilidad manifiesta, este valor debe ser considerado con cierta cautela, debido a la invalidez de la ecuación correspondiente en tales condiciones.

Tabla XXI. Coeficientes de partición de adsorción y desorción e índice de irreversibilidad del endrín para 1 g l^{-1} de quitina a diferentes temperaturas

TEMPERATURA $^\circ\text{C}$	ADSORCION	DESORCION	INDICE DE IRREVERSIBILIDAD
	K_a	K_d	K_d/K_a
5	1.598 ± 0.110	2.557 ± 0.376	1.600 ± 0.117
22	1.371 ± 0.044	1.837 ± 0.049	1.340 ± 0.007
45	1.315 ± 0.065	1.561 ± 0.094	1.187 ± 0.012

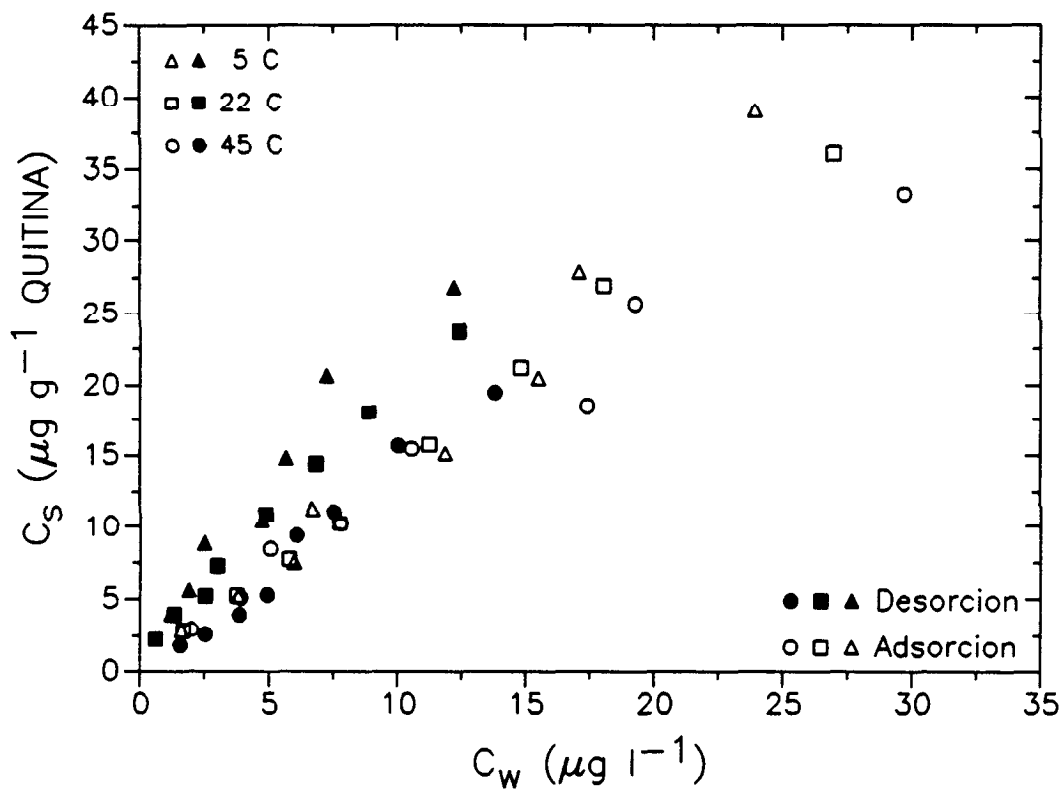


Figura 43.- Efecto de la temperatura de la disolución de agua de mar ($S = 36.52\text{‰}$) en la adsorción y desorción de 1 g l^{-1} de quitina.

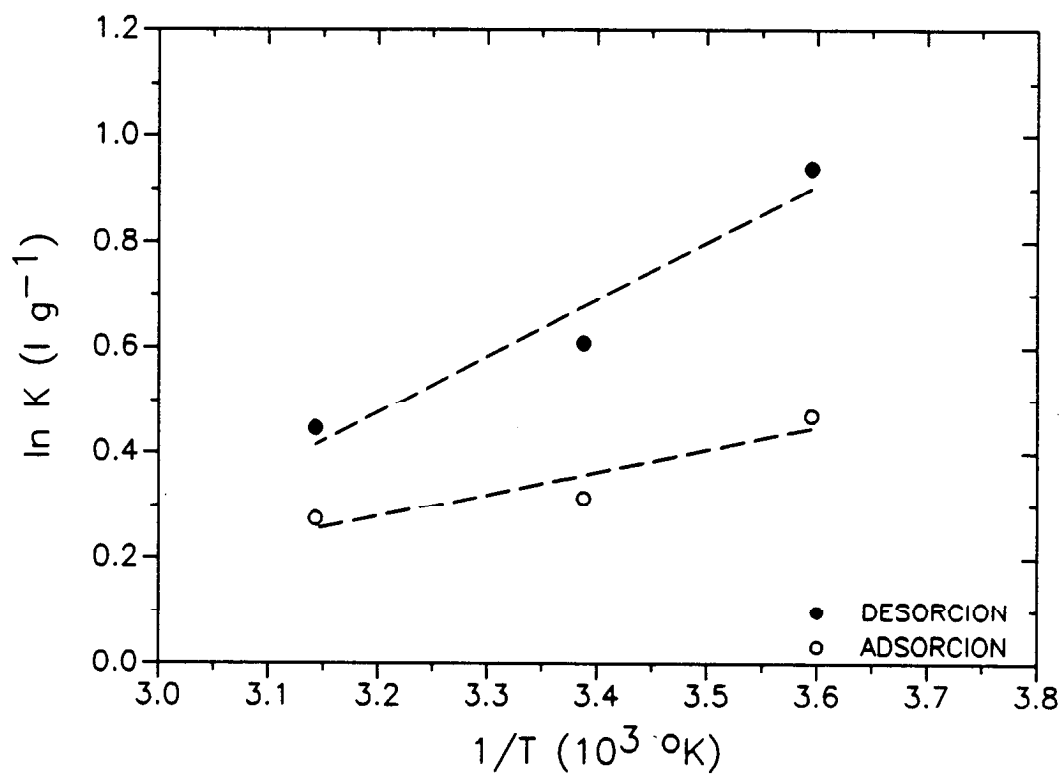


Figura 44.- Representación según la ecuación de Clausius Clapeyron (Ec. 21) de la dependencia de los coeficientes de partición del endrín con la temperatura en 1 g l^{-1} de quitina.

III.C.4.- EFEECTO DEL pH

Dada la heterogeneidad de los grupos superficiales de la quitina, el cambio de pH de la disolución de agua de mar lleva consigo cambios en el comportamiento de sus grupos superficiales que se manifestarán en los correspondientes valores de los coeficientes de partición. La Figura 45 muestra este comportamiento para la adsorción de endrín sobre la quitina, en el rango de pH de 1 a 8 que coincide con el estudiado para el lindano y el dieldrín. En este rango de pH, K_a varía en un factor de 3 desde un pH de 1 ($K_a = 4.5 \text{ l g}^{-1}$) hasta un valor de 1.37 l g^{-1} a pH superiores a 5, donde permanece constante. El desarrollo de carga positiva en los grupos superficiales a pH inferiores al pH_{PZC} parece ser responsable del aumento de adsorción de endrín con lo que podemos concluir que dados los cambios en las características de carga de la quitina, la adsorción de endrín tiene lugar no sólo a través de interacciones hidrofóbicas sino que existe una contribución al proceso final de adsorción debido a interacciones electrostáticas con participación de los diversos grupos funcionales de la quitina. Esta conclusión lleva consigo que cambios en la fuerza iónica de la disolución deben producir variaciones en la partición del endrín al afectar a los lugares de atracción electrostática.

III.C.5.- EFEECTO DE LA SALINIDAD

La Figura 46 y la Tabla XXII muestran la dependencia de los procesos de adsorción y de desorción del endrín con la salinidad del medio, obtenida por dilución del agua de mar de salinidad 36.52‰ con volúmenes apropiados de agua destilada.

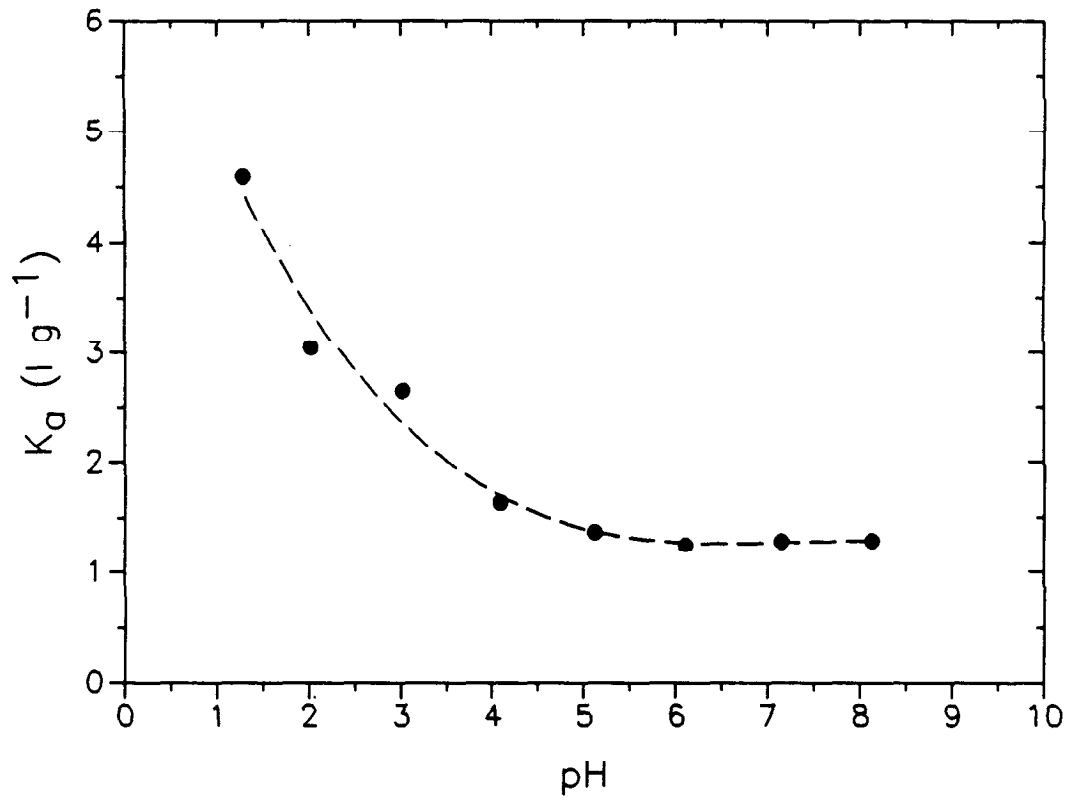


Figura 45.- Dependencia del coeficiente de partición del proceso de adsorción del endrín con el pH del agua de mar, modificado por adición de HCl o NaOH 1M

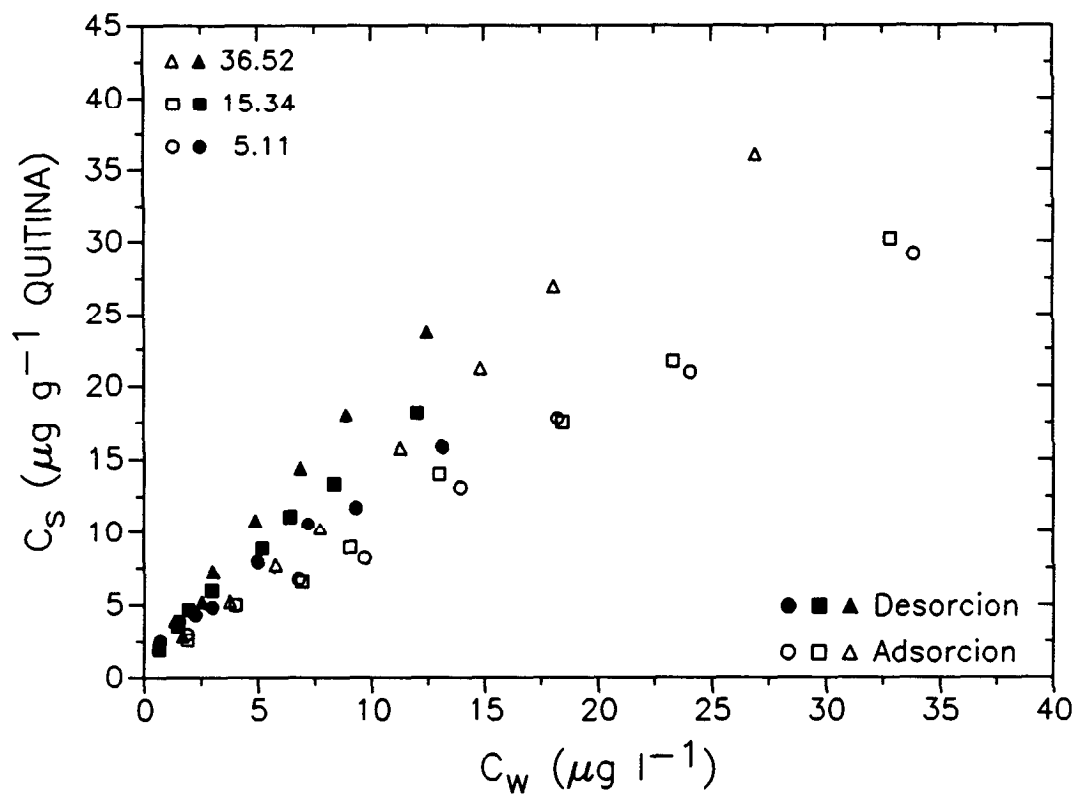


Figura 46.- Isotermas de adsorción y desorción del endrín en 1 g l^{-1} de quitina determinadas para disoluciones de agua de mar de salinidad 5.11‰, 15.34‰ y 36.52‰

Tabla XXII. Coeficientes de partición de adsorción y desorción e índice de irreversibilidad del endrín para 1 g l⁻¹ de quitina a diferentes salinidades

SALINIDAD ‰	ADSORCION	DESORCION	INDICE DE IRREVERSIBILIDAD
	K_a	K_d	K_d/K_a
5.11	0.933 ± 0.006	1.072 ± 0.041	1.149 ± 0.036
15.34	0.994 ± 0.087	1.303 ± 0.037	1.311 ± 0.071
25.56	1.144 ± 0.051	1.518 ± 0.043	1.327 ± 0.021
36.52	1.371 ± 0.044	1.837 ± 0.049	1.340 ± 0.007

El rango de salinidades considerado desde 5‰ a 36‰ cubre los valores de salinidad encontrados desde agua de mar a estuarios, al objeto de poseer un mayor conocimiento, por un lado, de su transporte y acumulación una vez el pesticida entra a formar parte de la disolución acuosa y por otro, para profundizar en el mecanismo de la adsorción-desorción. Se observa en la Tabla XXII y en la Figura 47, que da la dependencia lineal de los coeficientes de partición con la salinidad ($\log K_i$ vs \sqrt{S}), que una disminución de la salinidad disminuye los coeficientes de partición para los procesos de adsorción y de desorción al tiempo que tienden a un comportamiento reversible. La adsorción de iones metálicos sobre la superficie de la quitina da lugar a la neutralización y desarrollo de cargas superficiales positivas que favorecen la adsorción del pesticida sobre la quitina. Esta interpretación de los datos de salinidad, son consistentes con los resultados del efecto del pH y es de nuevo interesante indicar que la adsorción de la molécula neutra de pesticida se ve afectada por la carga superficial, mostrando que el proceso tiene lugar a través de varios mecanismos de adsorción. La irreversibilidad mostrada parece pues ser el resultado de interacciones de diferentes fuerzas favorecidas en medios de altas fuerzas iónicas.

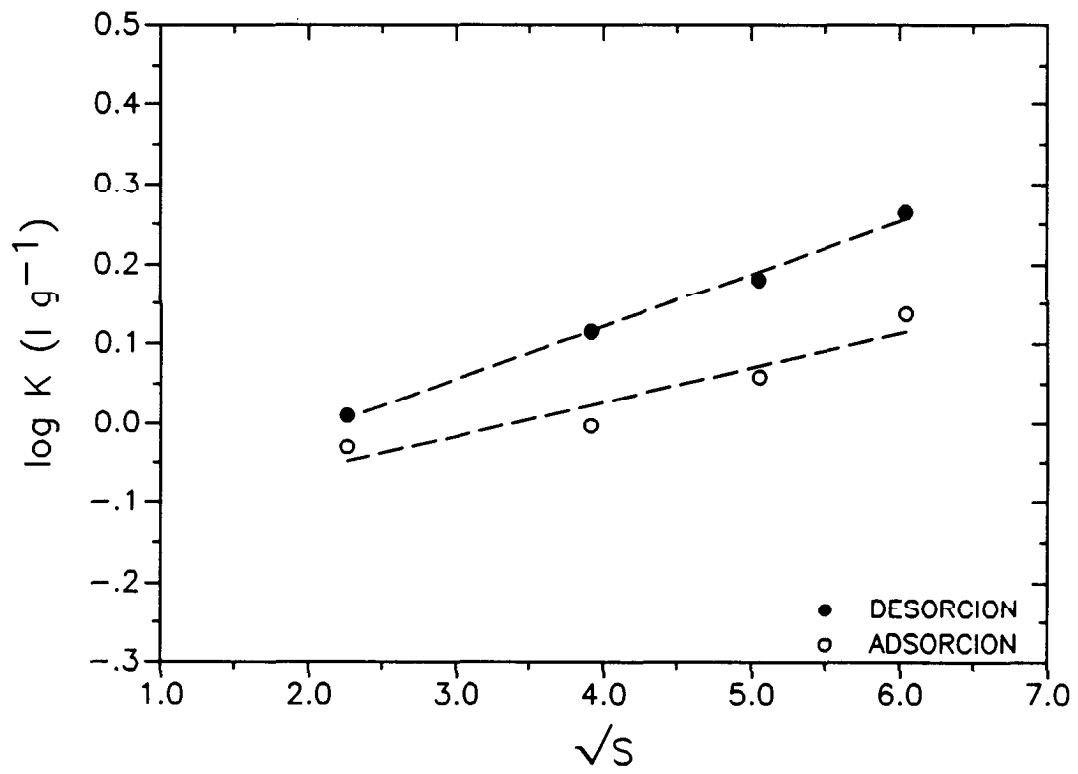


Figura 47.- Dependencia lineal de los coeficientes de partición para los procesos de adsorción y desorción de endrín con la salinidad.

III.D.- HEPTACLOR EPOXIDO

III.D.1.- CINETICA DE ADSORCION-DESORCION

La velocidad de aproximación al equilibrio para los procesos de adsorción y desorción del heptaclor epóxido en 2 g l^{-1} de quitina, para una concentración inicial de $35.5 \mu\text{g l}^{-1}$ de pesticida en disolución de agua de mar de salinidad $S = 36.52\%$ y a 22°C , se muestra en la Figura 48. En los estudios de adsorción, el tiempo de equilibración se varia entre unos pocos minutos hasta 72 horas, al objeto de asegurar un total equilibrio entre el pesticida en la fase acuosa y el pesticida adsorbido. La Figura muestra que el proceso de adsorción es rápido y que 5 horas son suficientes para alcanzar el equilibrio, mientras que tiempos superiores no afectan apreciablemente a la distribución final. A fin de asegurar la obtención de un verdadero equilibrio para dicho proceso y por facilidad de trabajo, se fija el tiempo de equilibración en 24 horas. De igual forma, la Figura muestra que para los experimentos de desorción el proceso es igualmente rápido, no observándose un efecto de largo alcance a periodos superiores a 5 horas de equilibración. Tiempos de equilibración hasta de 96 horas, muestran claramente que el proceso se completa en las primeras 4-5 horas. Al igual que para el caso de los estudios de adsorción, se eligió un periodo de equilibración de 24 horas.

III.D.2.- EFECTO DE LA CONCENTRACION

a) ISOTERMAS DE ADSORCION

En la Figura 49, se muestran las isotermas de adsorción del heptaclor epóxido para concentraciones iniciales inferiores a $65 \mu\text{g l}^{-1}$ en diferentes concentraciones de quitina (0.5

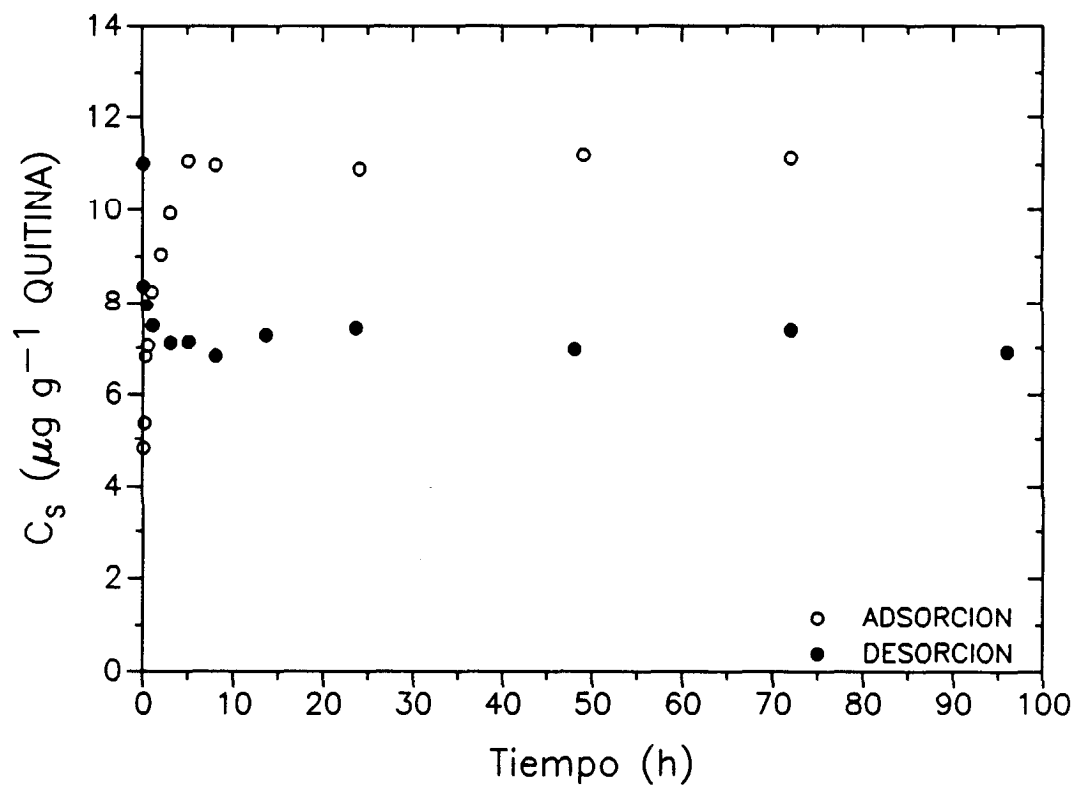


Figura 48.- Cinéticas de adsorción-desorción del heptaclor epóxido ($C_i = 35.5 \mu\text{g l}^{-1}$) en 2 g l^{-1} de quitina en agua de mar.

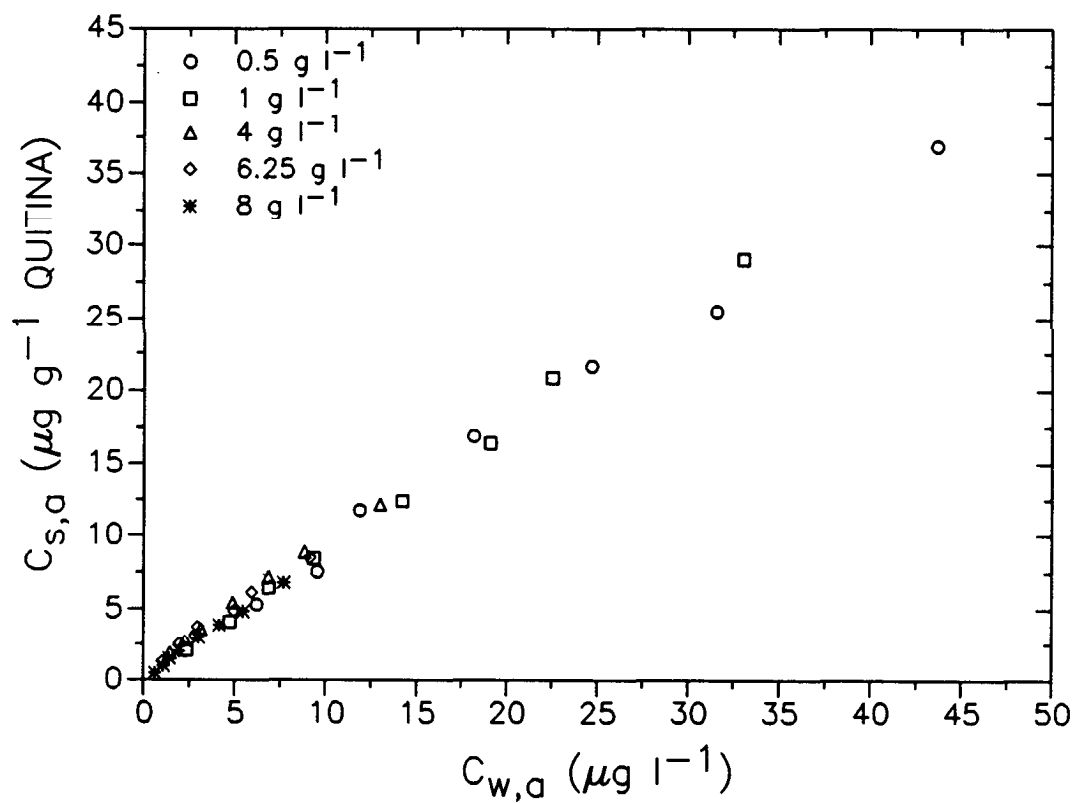


Figura 49.- Isotermas de adsorción del heptaclor epóxido a concentraciones de quitina en el rango 0.5 g l⁻¹ - 8 g l⁻¹ en agua de mar.

g l⁻¹ - 8 g l⁻¹) en agua de mar de S = 36.52‰. Para este rango de concentraciones de pesticida, las isothermas de adsorción se pueden considerar lineales con coeficientes de partición, K_a , que verifican la ecuación (22) y que aparecen recogidos en la Tabla XXIII. El valor medio para el coeficiente de partición en el rango de concentraciones de quitina estudiado es de 0.859 ± 0.042 . La cantidad media de pesticida retenido es del orden del 42 - 45 % de la concentración inicial en la disolución.

Tabla XXIII. Parámetros de las isothermas lineales de adsorción, desorción e índice de irreversibilidad para diferentes concentraciones de heptaclor epóxido

[QUITINA] g l ⁻¹	ADSORCION		DESORCION	
	K_a	r	K_d	r
0.5	0.822 ± 0.028	0.997	0.894 ± 0.022	0.998
1	0.883 ± 0.017	0.999	0.854 ± 0.066	0.982
4	0.894 ± 0.023	0.998	0.884 ± 0.041	0.995
6.25	0.869 ± 0.053	0.993	0.861 ± 0.029	0.998
8	0.877 ± 0.024	0.998	0.881 ± 0.033	0.996

b) ISOTERMAS DE DESORCION

En la Figura 50 se representan las isothermas de desorción del heptaclor epóxido que previamente había sido adsorbido a diferentes concentraciones de quitina en el rango de 0.5

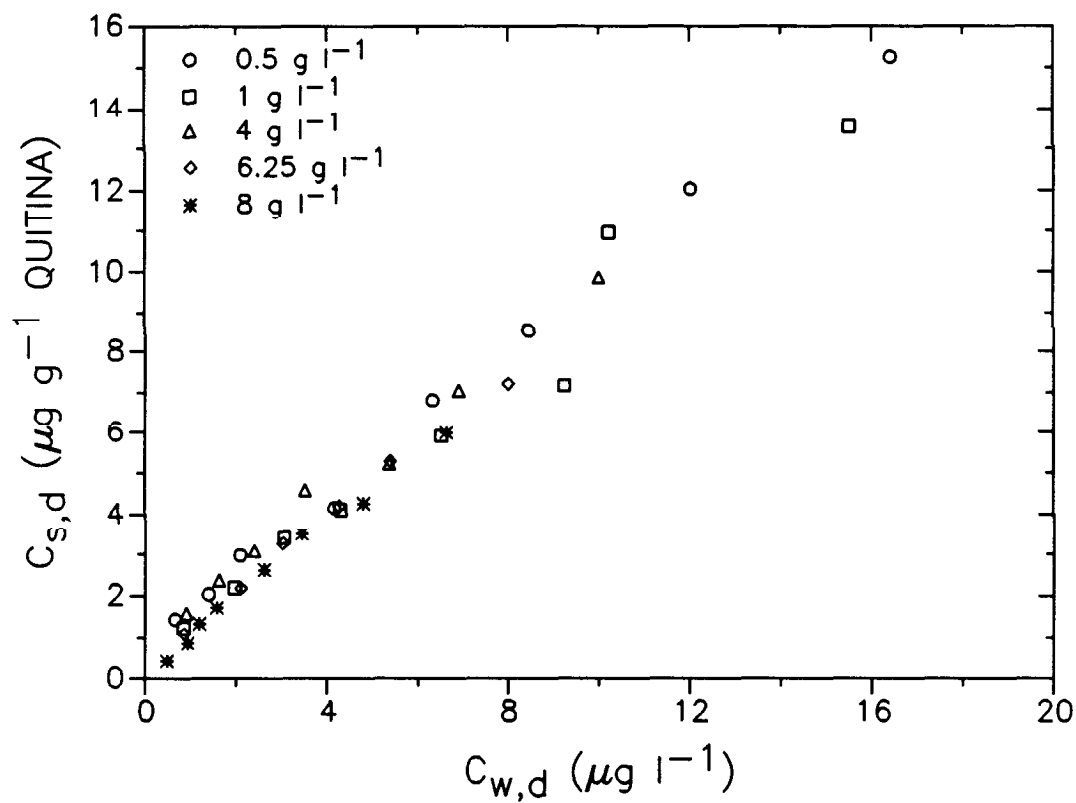


Figura 50.- Isotermas de desorción de heptaclor epóxido previamente adsorbido según la Figura 49, para concentraciones de quitina en el rango de 0.5 g l^{-1} - 8 g l^{-1} en agua de mar.

a 8 g l^{-1} . Como se puede observar en la Tabla XXIII, el coeficiente de partición para el proceso de desorción, K_d , a las distintas concentraciones de quitina es constante, con un valor medio de 0.874 ± 0.050 , semejante al valor obtenido para el proceso de adsorción. Podemos concluir que, para el rango de concentraciones de quitina estudiado, el proceso de adsorción-desorción de heptaclor epóxido es totalmente reversible y no depende de la concentración de quitina.

En base a los resultados obtenidos para la adsorción-desorción de heptaclor epóxido, este proceso se puede describir como un equilibrio de fases (Gschwend y Wu, 1985; Chiou, 1985, 1989) en el que sólo están implicadas fuerzas atractivas débiles, interacciones hidrofóbicas, y en el que no aparecen enlaces o interacciones electrostáticas entre el adsorbato orgánico y los grupos superficiales de la quitina.

c) DESORCIONES CONSECUTIVAS

La irreversibilidad mostrada con los compuestos orgánicos hidrofóbicos se ha explicado en diversas ocasiones en base a errores experimentales en el proceso de separación de las fases implicadas. En el caso del heptaclor epóxido, hemos encontrado un comportamiento reversible para la primera desorción. Al objeto de asegurar que el comportamiento reversible se mantiene más allá de una desorción simple y que el diseño experimental de trabajo no influía en tal comportamiento, se realizaron estudios de desorciones consecutivas utilizando cuatro concentraciones iniciales de heptaclor epóxido (17.75 , 26.625 , 35.5 y $44.375 \mu\text{g l}^{-1}$) en 4 y 6.25 g l^{-1} de quitina. La Figura 51 muestra, para el caso de 4 g l^{-1} , que el proceso mantiene la reversibilidad observada después de tres ciclos sucesivos, por lo que podemos concluir que la irreversibilidad mostrada por los pesticidas lindano, dieldrín y endrín, no es consecuencia de errores experimentales sino que

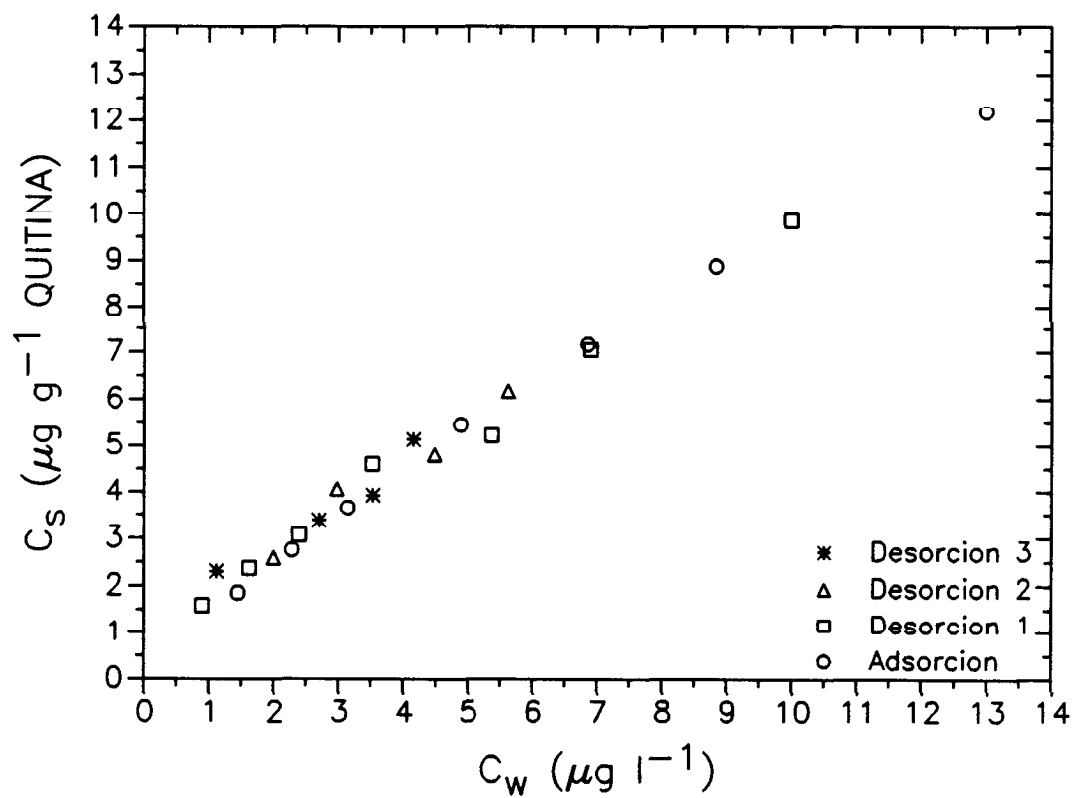


Figura 51.- Isothermas para las desorciones consecutivas de cuatro concentraciones de heptaclor epóxido en 4 g l^{-1} de quitina en agua de mar.

tiene su origen en las propiedades estéricas y de polaridad del pesticida que se pueden ver incrementadas en un medio de alta fuerza iónica, como lo es la disolución de agua de mar. Debemos indicar que cuando el proceso de adsorción-desorción de estos tres pesticidas se realizaron en medios de baja salinidad, el comportamiento mostrado era o tendía a la reversibilidad. Por otra parte, cuando se realizan los estudios para el heptaclor epóxido utilizando quitina lavada y sin lavar para eliminar la posible materia orgánica disuelta, se obtienen resultados similares en ambos experimentos, no observándose ni un aumento del coeficiente de partición ni una variación en la reversibilidad al trabajar con quitina previamente lavada.

d) EFECTO DEL TAMAÑO DE LAS PARTICULAS

La adsorción en la superficie de quitina juega, probablemente, un importante papel en la acumulación de pesticidas. Para estimar el efecto del tamaño de partícula en la adsorción de heptaclor epóxido en la quitina, esta se dividió en seis fracciones por tamizado. Los resultados obtenidos, presentados en la Tabla XXIV, muestran un ligero aumento en la capacidad de adsorción para las fracciones menores de 0.10 mm, indicando un ligero efecto del aumento del área superficial específica de la quitina en el proceso de adsorción para las

Tabla XXIV.- Efecto del tamaño de las partículas de quitina en la adsorción de heptaclor epóxido en agua de mar

Tamaño(mm)	< 0.06	0.06-0.10	0.10-0.15	0.15-0.25	> 0.25	S. T.
% Adsorbido	45.7	43.5	41.0	43.1	41.8	41.1

S. T., sin tamizar

fracciones menores. No obstante y dado que la variación observada es sólo de un 4 % entre la fracción más pequeña y la mayor y, teniendo en cuenta que la cantidad de quitina de fracción menor a 0.06 mm representa sólo un 3 - 4% de la quitina utilizada, podemos concluir que el tamaño de partícula no produce un efecto apreciable en el proceso de adsorción-desorción del heptaclor epóxido.

III.D.3.- EFEECTO DE LA TEMPERATURA

La Figura 52 representa el efecto de la temperatura de la disolución de agua de mar en el proceso de adsorción-desorción de heptaclor epóxido en 6.25 g l⁻¹ de quitina. Se observa, en primer lugar, que la variación de temperatura sólo afecta ligeramente a los coeficientes de partición para la adsorción-desorción, manteniendo un valor medio de 0.862 ± 0.056 y, en segundo lugar, que el proceso permanece reversible. Los valores del coeficiente de partición para la desorción calculados de acuerdo con la ecuación (23), mantienen un valor medio de 0.873 ± 0.032.

Este resultado indica que la entalpía del proceso es bastante baja, con un valor calculado de $\Delta H = -0.52 \pm 0.09$, dentro del rango típicamente observado para compuestos orgánicos en los que el comportamiento de adsorción y de desorción viene descrito a través de interacciones hidrofóbicas (Boucher y Lee, 1972; Chiou, 1989).

III.D.4.- EFEECTO DEL pH

El cambio de pH de la disolución de agua de mar llevará consigo cambios en las cargas superficiales de los grupos característicos de las partículas de quitina. De acuerdo con

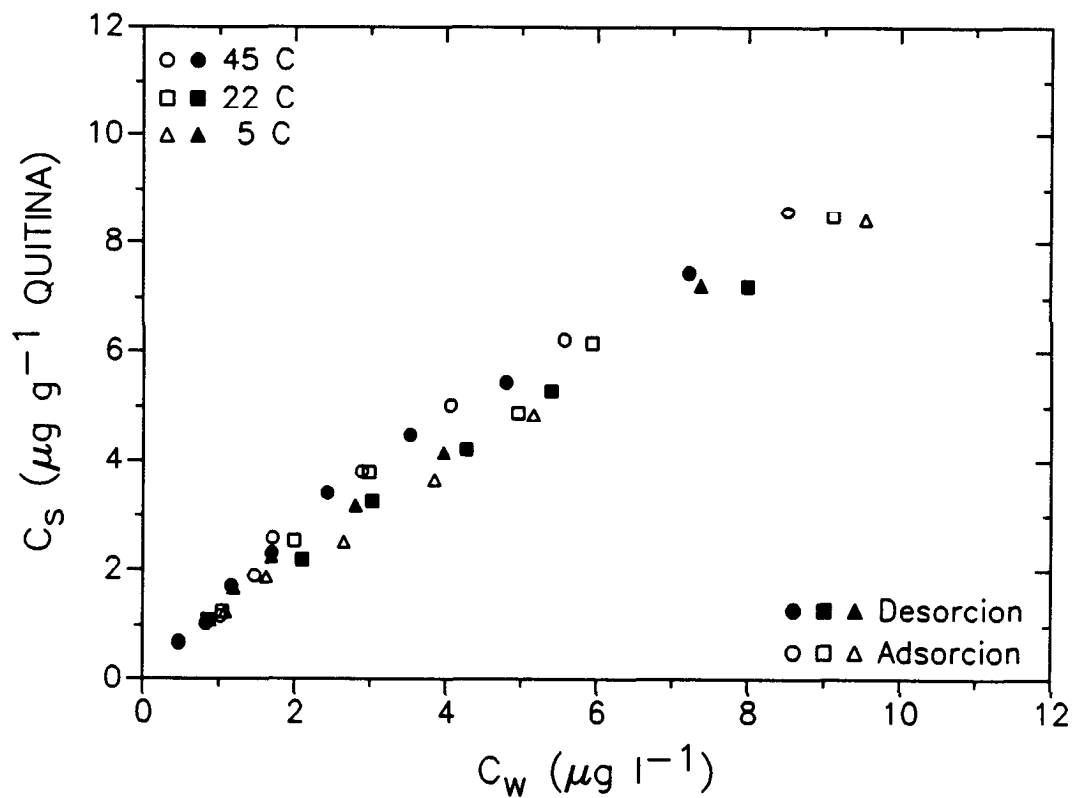


Figura 52.- Efecto de la temperatura de la disolución de agua de mar ($S = 36.52\%$) en el proceso de adsorción-desorción de heptaclor epóxido en 6.25 g l^{-1} de quitina

las propiedades ácido-base de la quitina, la Figura 53 muestra un ligero aumento del coeficiente de partición para la adsorción de heptaclor epóxido en 2 g l^{-1} de quitina en el rango de pH de 1.4 - 8. En este rango, K_a se duplica al pasar de un pH entre 6 - 8, donde permanece prácticamente constante, a un pH de 1.4. El comportamiento observado para el heptaclor epóxido es menos pronunciado que para el caso de los otros pesticidas estudiados, indicando que la neutralización y desarrollo de cargas positivas por parte de los grupos superficiales de la quitina, sólo presenta una ligera influencia en el proceso global observado, en concordancia con los datos obtenidos para los estudios realizados a diversas salinidades. La disminución de agua efectiva en la disolución al disminuir el pH o al aumentar la salinidad, puede ser una posible causa de la mayor adsorción mostrada, al verse favorecida la interacción hidrofóbica.

III.D.5.- EFECTO DE LA SALINIDAD

La Figura 54 muestra el efecto de la salinidad de la disolución acuosa en el proceso de adsorción y desorción de heptaclor epóxido en 1 g l^{-1} de quitina. La disminución en la salinidad de la disolución no presenta un efecto apreciable en el proceso final de adsorción-desorción, manteniendo la reversibilidad observada, indicando que en el proceso no intervienen interacciones electrostáticas. Por otra parte, en base al modelo de distribución de cargas en la doble capa de Gouy-Chapman, la disminución de la fuerza iónica aumenta las fuerzas repulsivas entre las capas (Stumm y Morgan, 1981) con lo que la materia coloidal floculada se dispersaría. El hecho de que a bajas salinidades, el proceso permanezca reversible confirma que el proceso experimental de separación de fases es completo y no es la causa de la irreversibilidad mostrada por los otros pesticidas y que la cantidad de materia coloidal liberada a bajas salinidades no ejerce un efecto apreciable, en concordancia con los resultados obtenidos utilizando quitina lavada y sin lavar.

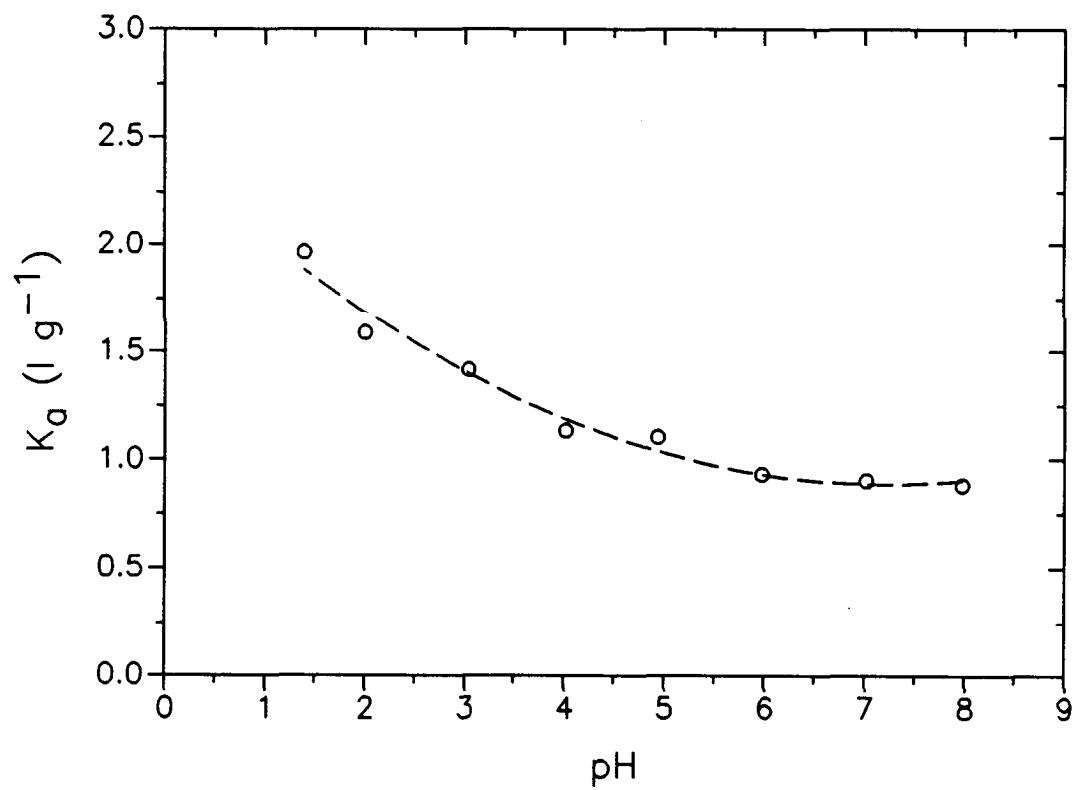


Figura 53.- Efecto del pH de la disolución de agua de mar en el coeficiente de partición para el proceso de adsorción de heptaclor epóxido en $2\ g\ l^{-1}$ de quitina.

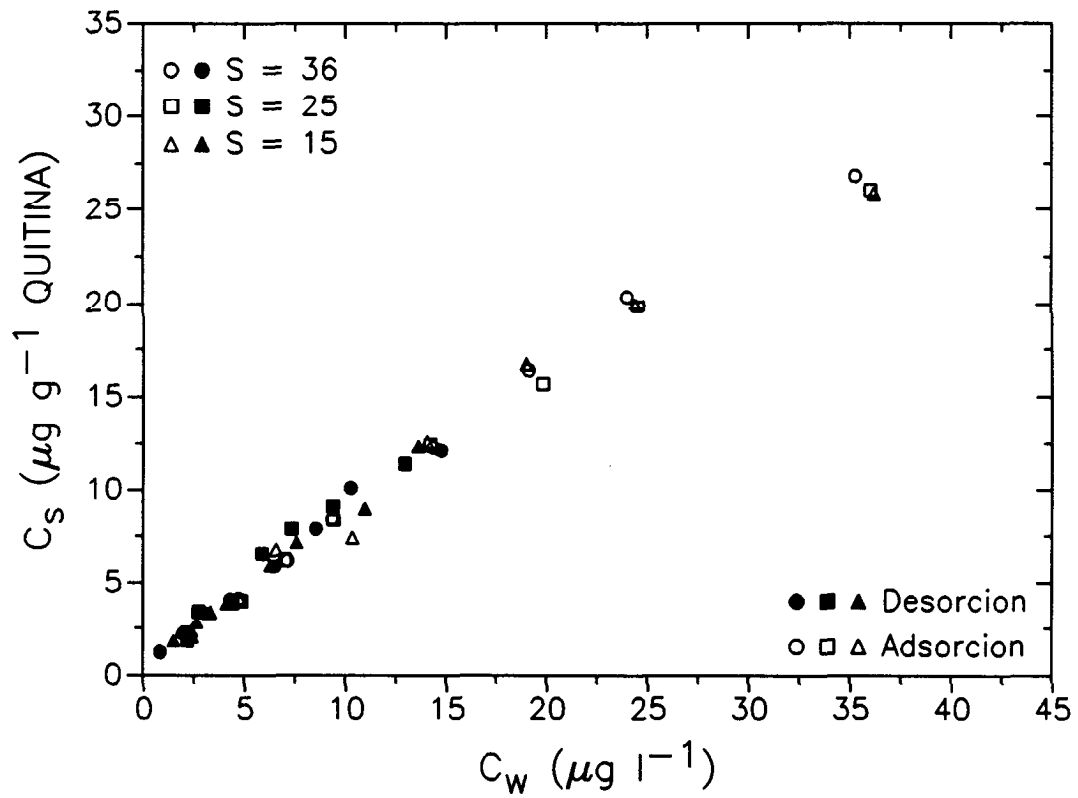


Figura 54.- Efecto de la salinidad de la disolución de agua de mar en las isothermas de adsorción-desorción de heptaclor epóxido en 1 g l^{-1} de quitina.

IV.- MODELO

IV.- MODELO

IV.A.- DESARROLLO DEL MODELO

El conocimiento de los mecanismos de transporte, transferencia y movilidad de especies químicas de naturaleza orgánica disueltas en agua de mar lleva implícito el hecho de profundizar en la descripción y comprensión, de forma lo más exhaustiva posible, de diversos procesos fisicoquímicos, muchos de ellos interactivos entre sí, que en definitiva van a ser los determinantes de todos los aspectos dinámicos del comportamiento de dichas especies. Uno de los procesos críticos vendrá definido por las interacción a pequeña y gran escala entre compuestos químicos de especiales características y material sólido, bien formando parte de sedimento o bien en forma de materia orgánica particulada o en suspensión. El que como consecuencia de ello se desarrollen procesos de adsorción y de desorción y el que dicho proceso se manifieste reversible o irreversible, total o parcialmente va a resultar decisivo si el comportamiento de adsorción-desorción de un compuesto químico entra a formar parte como hecho cuantitativo en un modelo basado en ecuaciones considerando un balance de masas. No obstante y en base a lo mostrado en la sección anterior, muchos compuestos orgánicos y adsorbentes naturales presentes en el medio ambiente sólo se comportan de una forma parcialmente reversible en base a los experimentos de adsorción y posterior desorción. Este particular comportamiento se puede considerar debido a posibles errores experimentales, pero las evidencias mostradas anteriormente confirman que en verdad, el efecto es real.

El comportamiento no reversible de la adsorción y la desorción puede tener consecuencias importantes en el movimiento de los pesticidas en las aguas naturales y oceánicas. Debido a las restricciones de uso de estos compuestos altamente tóxicos por parte

de las autoridades competentes, la fuente más importante de entrada de estos compuestos tóxicos disueltos en la columna de agua va a ser la desorción de los mismos que ya existen adsorbidos en sedimentos y en sólidos en suspensión. La magnitud y extensión de esta reacción puede controlar la distribución medioambiental y los niveles de exposición a los que se pueden encontrar sometidos las diferentes partes constituyentes del sistema. Si la cantidad de pesticida que se desorbe es mucho menor que la cantidad de pesticida que se adsorbe inicialmente, asumir un comportamiento completamente reversible significaría sobreestimar la cantidad de compuesto químico disuelto en la columna de agua. Por lo tanto, se hace necesario un conocimiento cuantitativo de los factores que actúan sobre la reacción de desorción para interpretar el comportamiento de estos compuestos tóxicos en los medios ambientes acuáticos y las consecuencias de acciones que intenten remediar sus efectos.

El propósito de esta sección es presentar un marco dentro del cual se pueda analizar el comportamiento no singular del proceso de adsorción-desorción de pesticidas de forma que pueda incorporarse en los cálculos de balances de masas.

Las isotermas de adsorción relacionan la concentración adsorbida, $C_{s,a}$ (masa de adsorbato/masa de adsorbente, en $\mu\text{g g}^{-1}$) y la concentración disuelta en la fase acuosa, $C_{w,a}$ ($\mu\text{g l}^{-1}$), que para el caso lineal define un coeficiente de partición para la adsorción, K_a , como la pendiente de la recta

$$C_{s,a} = K_a C_{w,a} \quad (38)$$

De igual forma, si los puntos de la desorción originan una línea recta se puede definir una isoterma de desorción

$$C_{s,d} = K_d C_{w,d} \quad (39)$$

con coeficiente de partición K_d y concentraciones adsorbidas $C_{s,d}$ y en disolución $C_{w,d}$ en el equilibrio de desorción. Estrictamente hablando, es incorrecto utilizar el término de

isoterma para los puntos de desorción, ya que debido a la irreversibilidad, los puntos de desorción dependen de la adsorción previa y de la forma en que se realice la desorción correspondiente. Sin embargo, teniendo en cuenta esta restricción y al objeto de mantener una nomenclatura simple, llamaremos a esta curva isoterma de desorción simple. La naturaleza irreversible y no singular es consecuencia de que el coeficiente de partición de la desorción, K_d , es mayor que el coeficiente de partición de la adsorción, K_a (Figura 55a). Si se realizan múltiples pasos de desorción los puntos así generados pueden también describirse a través de una isoterma que podemos denominar isoterma de desorción consecutiva, como se muestra en la Figura 55b.

Los resultados de los estudios de desorciones consecutivas para los pesticidas objeto de estudio en esta Tesis Doctoral, mostrados en la Sección anterior, indican que existe una importante componente de pesticida adsorbido que es muy difícil de desorber. Teniendo en cuenta los problemas inherentes a la determinación experimental de las concentraciones en fase acuosa de estos pesticidas en el rango de ppt, es prácticamente imposible conocer si esta fracción se desorberá bajo las condiciones fisicoquímicas de las aguas que la contienen. Sin embargo, sí que está claro que, para los pesticidas organoclorados lindano, dieldrín y endrín, la concentración adsorbida en la quitina para las primeras desorciones consecutivas se encuentra por encima de los valores para la isoterma de adsorción (ver por ejemplo, la Figura (14) y Figura (55b)). Es decir, una parte del adsorbato no se desorbe totalmente incluso a bajas concentraciones acuosas. Para el caso del heptaclor epóxido es claro que el comportamiento es reversible y no se ve afectado ni por la concentración de quitina ni por variaciones en las propiedades fisicoquímicas del agua de mar.

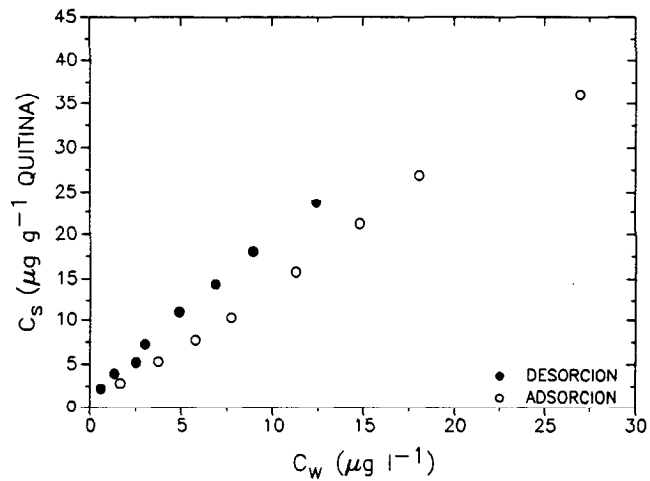


Figura 55a.- Isotermas de adsorción y desorción del endrín en 1 g l^{-1} de quitina mostrando un comportamiento irreversible

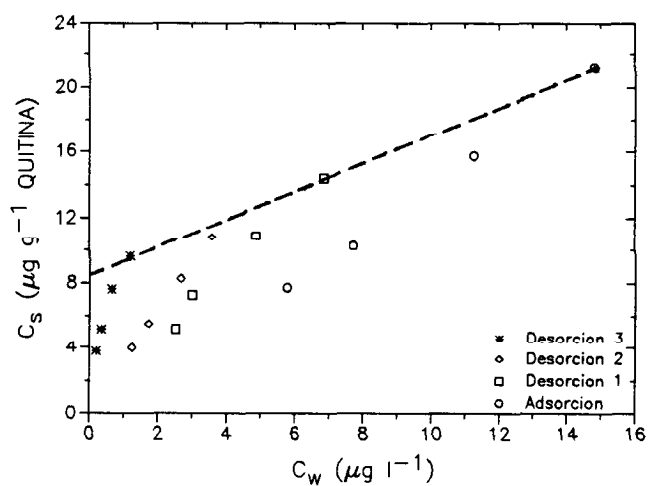


Figura 55b.- Isotermas de adsorción desorción simple y de desorciones consecutivas a diferentes concentraciones iniciales de endrín ($m = 1 \text{ g l}^{-1}$)

Para idealizar la situación mostrada por estos tres pesticidas, podemos considerar la Figura 56, en la que se presenta un conjunto de datos de adsorción-desorción (se utilizan tres puntos de adsorción y tres de desorción para una mayor claridad). Se considera que las isotermas de adsorción y de desorción son lineales al igual que las isotermas de desorción consecutiva para los primeros puntos.

Sobre esta base se asume que la concentración de pesticida adsorbido se obtiene a través de dos componentes: una componente reversible que se desorbe realmente y de forma reversible y que se readsorbe dependiendo de la concentración en fase acuosa, y una segunda componente que denominaremos resistente, que mantiene adsorbido al compuesto hasta concentraciones en fase acuosa muy bajas. Esta idea se utiliza generalmente para explicar comportamientos irreversibles de forma cualitativa y que aquí hemos desarrollado para calcular la cantidad de las componentes reversibles y resistentes a partir de los datos experimentales de adsorción y de desorción.

Se define la concentración correspondiente a la componente resistente, C_o , ($\mu\text{g g}^{-1}$) como la correspondiente a la intersección de la extrapolación de la isoterma de desorción consecutiva con la ordenada, Figura 56. De igual forma, definimos las concentraciones correspondientes a la componente reversible para la adsorción, $C_{x,a}$, ($\mu\text{g g}^{-1}$) y para la primera desorción, $C_{x,d}$, ($\mu\text{g g}^{-1}$) como la diferencia entre las concentraciones adsorbidas a la quitina en los experimentos de adsorción y de desorción y la concentración de la componente resistente

$$C_{x,a} = C_{s,a} - C_o \quad (40)$$

$$C_{x,d} = C_{s,d} - C_o \quad (41)$$

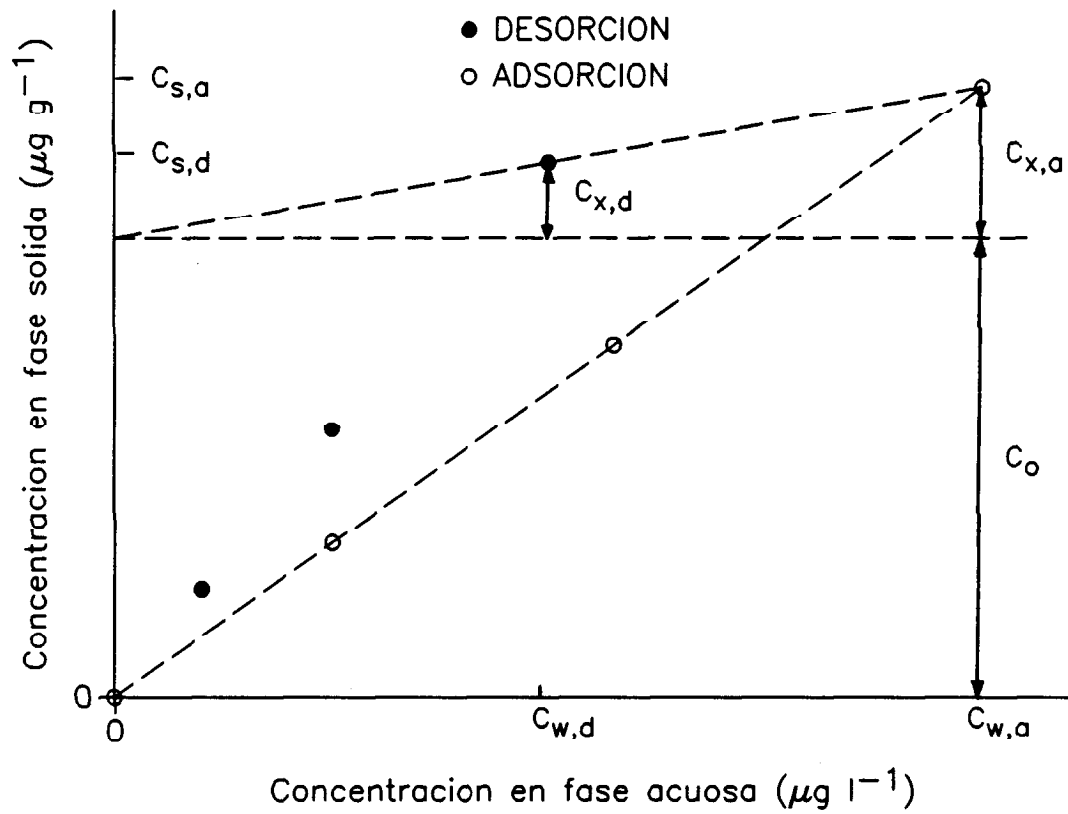


Figura 56.- Ilustración esquemática de la definición de las componentes resistente, C_o , y reversible para la adsorción, $C_{x,a}$, y desorción, $C_{x,d}$, asumiendo isothermas de desorción consecutiva lineales

Como se observa, aparecen dos componentes reversibles correspondientes a las concentraciones en fase acuosa, $C_{w,a}$ y $C_{w,d}$, respectivamente. Las concentraciones de equilibrio para los pesticidas enlazados a la quitina en los experimentos de adsorción, $C_{s,a}$, a la concentración acuosa $C_{w,a}$ y la correspondiente a la desorción, $C_{s,d}$, a la concentración acuosa $C_{w,d}$, son pues la suma de una componente resistente, C_o y las componentes reversibles $C_{x,a}$ y $C_{x,d}$, es decir

$$C_{s,a} = C_o + C_{x,a} \quad (42)$$

$$C_{s,d} = C_o + C_{x,d} \quad (43)$$

La componente resistente es la misma para la adsorción y desorción ya que no se va a ver afectada por la desorción realizada, mientras que la componente reversible disminuye en el equilibrio de desorción desde $C_{x,a}$ a $C_{x,d}$.

Si se considera que la componente reversible sigue una isoterma lineal, con coeficientes de partición K_x , de forma que la concentración de las componentes reversibles se relacionan con la concentración en fase acuosa por las ecuaciones

$$C_{x,a} = K_x C_{w,a} \quad (44)$$

$$C_{x,d} = K_x C_{w,d} \quad (45)$$

utilizando la Ecuación (43) para despejar C_o y sustituyendo en la Ecuación (45) tendremos que

$$C_o = C_{s,d} - K_x C_{w,d} \quad (46)$$

Sustituyendo la ecuación (44) en K_x y utilizando la ecuación (42) obtendremos que

$$C_o = C_{s,d} - \left(\frac{C_{w,d}}{C_{w,a}} \right) (C_{s,a} - C_o) \quad (47)$$

$$C_o = \frac{C_{s,d} - \beta C_{s,a}}{1 - \beta} \quad (48)$$

donde $\beta = C_{w,d} / C_{w,a}$. La ecuación (48) define la concentración de la componente resistente. Las concentraciones de las componentes reversibles se obtienen utilizando las ecuaciones (40) y (41)

$$C_{x,a} = C_{s,a} - C_o \quad (40)$$

$$C_{x,d} = C_{s,d} - C_o \quad (41)$$

La suposición de que la componente reversible conforma una isoterma lineal se comprobará examinando una representación gráfica de $C_{x,a}$ vs $C_{w,a}$ y $C_{x,d}$ vs $C_{w,d}$.

Es importante tener en cuenta que en este desarrollo no se considera ningún balance de masas por lo que estas ecuaciones se pueden aplicar incluso cuando exista una tercera fase junto con el proceso de adsorción-desorción. Asimismo, tampoco se hace necesario llevar a cabo la desorción eliminando todo el sobrenadante después de la centrifugación; sólo es necesario que se cumpla la condición de linealidad para la componente reversible, es decir, que la misma isoterma sea verificada por todos los datos de las componentes reversibles o intercambiables independientemente de que se corresponda a la adsorción o a la desorción. Esto es, las componentes intercambiables se comportan de acuerdo con la teoría clásica de la adsorción-desorción reversible. El análisis de un grupo hipotético de datos, se presenta en la Figura 57. La Figura (a) muestra los datos de adsorción-desorción simple. Una vez determinado C_o , para cada par de puntos de adsorción y de desorción, se puede calcular para ellos las correspondientes componentes intercambiables o reversibles, $C_{x,a}$ y $C_{x,d}$. Figura (b).

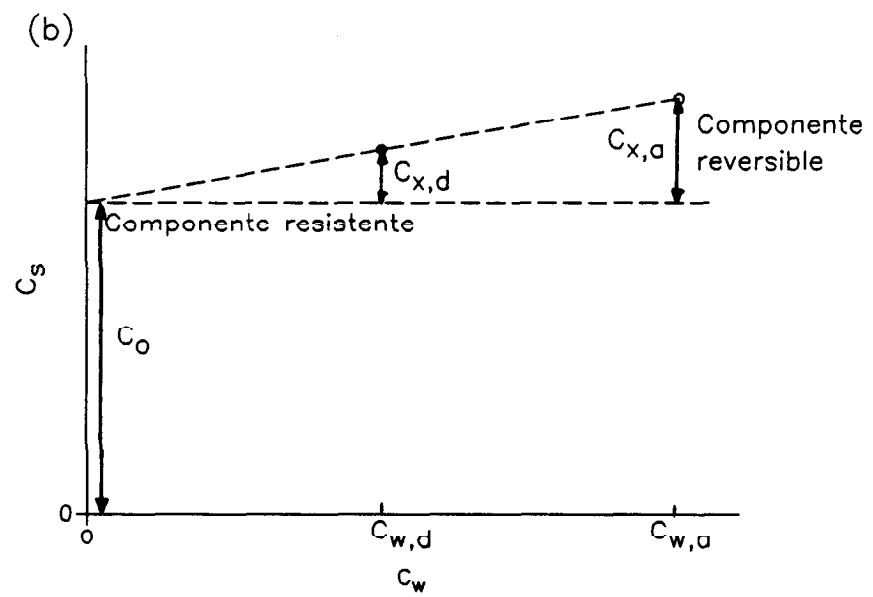
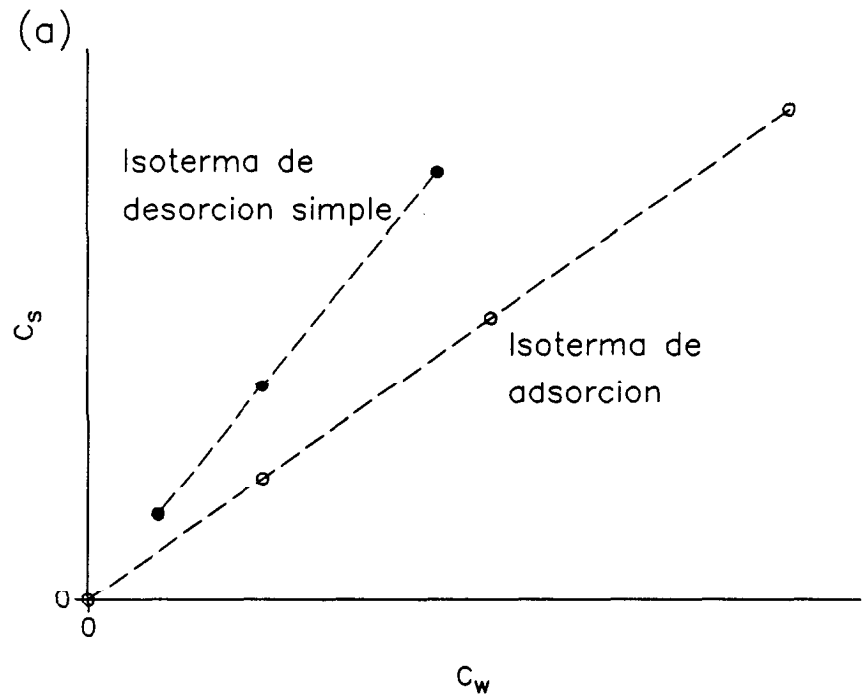


Figura 57 (a,b).- Modelo de dos componentes reversible-resistente para la desorción:
Análisis de datos

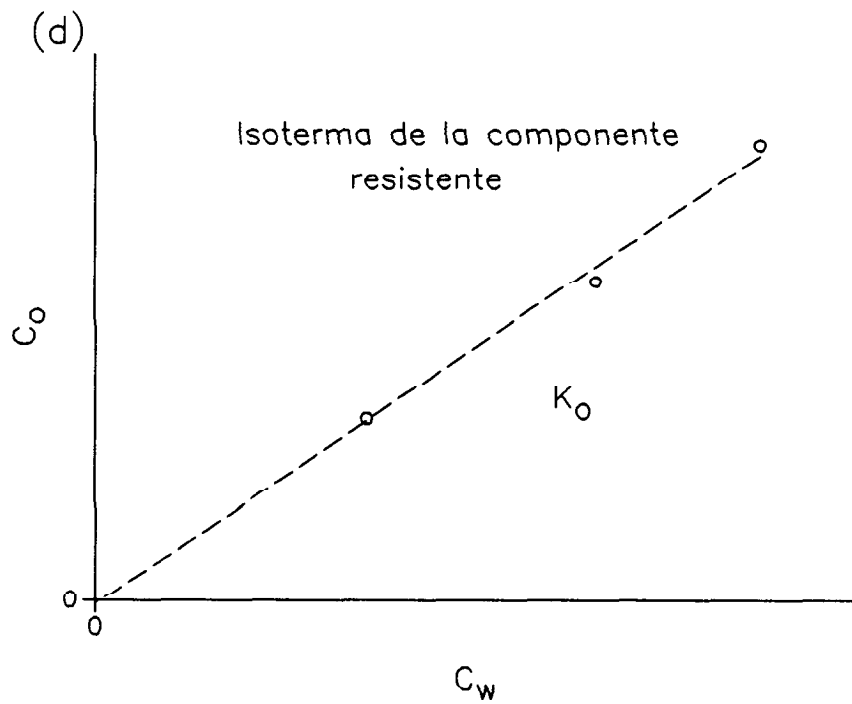
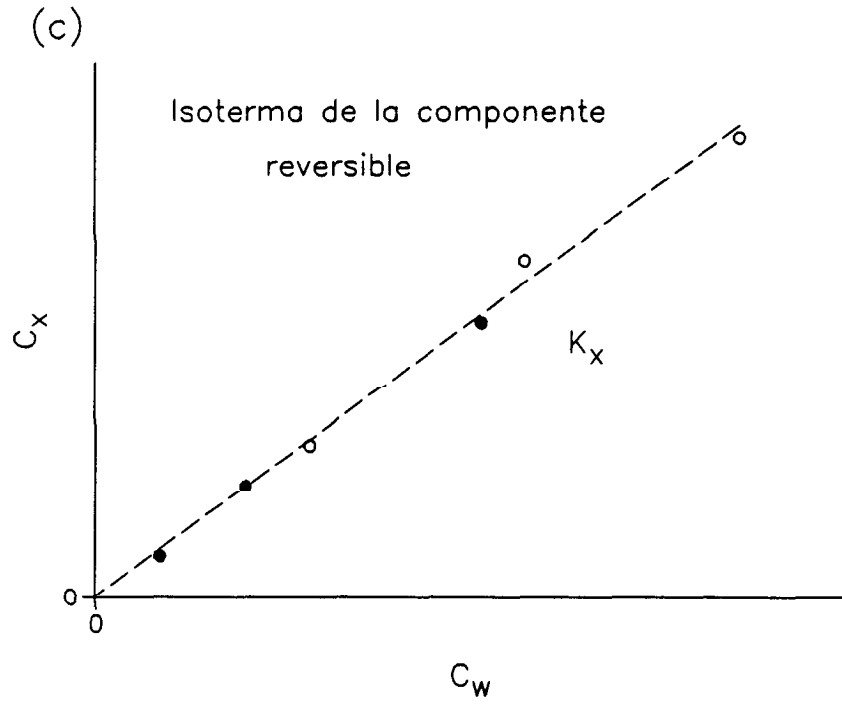


Figura 57 (c,d).- Modelo de dos componentes reversible-resistente para la desorción:
Análisis de Datos

La Figura (c) muestra que los datos de las componentes reversibles para la adsorción y la desorción vienen determinados por una isoterma lineal

$$C_x = K_x C_w \quad (49)$$

La Figura (d) indica que las concentraciones de las componentes no intercambiables calculadas a partir del análisis de los datos, sigue también una isoterma lineal que la relaciona con la concentración en la fase acuosa para la adsorción

$$C_o = K_o C_{w,a} \quad (50)$$

con coeficiente de partición para la componente resistente K_o , ($l\ g^{-1}$). Como la isoterma de adsorción es lineal, la componente resistente también se podrá expresar en función de la concentración de pesticida adsorbido en el experimento de adsorción, $C_{s,a}$, a través de la ecuación

$$C_o = K_o \frac{C_{s,a}}{K_a} \quad (51)$$

La formulación que hemos desarrollado hasta el momento, se basa en considerar las isotermas de desorción consecutiva. Sería importante obtener, la relación existente entre este análisis y la isoterma de desorción simple (Figura 57a). Estamos interesados en mostrar que si las isotermas de adsorción y de desorción simple son lineales, entonces la componente resistente y las isotermas de desorción consecutiva también son lineales. La consideración de linealidad para la adsorción y desorción viene expresada por las ecuaciones

$$C_{s,a} = K_a C_{w,a} \quad (38)$$

$$C_{x,d} = K_d C_{w,d} \quad (39)$$

La concentración de la componente resistente dada por la ecuación (48) se puede expresar en términos de concentraciones en fase acuosa, haciendo uso de las ecuaciones (38) y (39)

$$C_o = \frac{C_{w,d} (K_d - K_a)}{1 - \frac{C_{w,d}}{C_{w,a}}} \quad (52)$$

Si la desorción se lleva a cabo reemplazando todo el sobrenadante con disolvente libre de adsorbato, considerando que la masa de adsorbato asociado con el sobrenadante residual es despreciable y que la desorción de las paredes del reactor son despreciables, podemos obtener una relación entre $C_{w,d}$ y $C_{s,a}$. Bajo estas condiciones la masa de adsorbato previa a la adición de disolvente, $m C_{s,a}$, será igual a la masa total de adsorbato en las fases disuelta y sólida durante el proceso de desorción

$$m C_{s,a} = C_{w,d} + m C_{s,d} \quad (53)$$

donde m es la concentración de adsorbente presente

Sustituyendo las ecuaciones (38) y (39) tendremos

$$C_{w,d} = \frac{m K_a C_{w,a}}{1 + m K_d} \quad (54)$$

Sustituyendo en (52)

$$C_o = \frac{m K_a (K_d - K_a)}{1 + m (K_d - K_a)} C_{w,a} \quad (55)$$

Con lo que C_o está linealmente relacionado con $C_{w,a}$ y en base a la definición de K_o , ecuación (50)

$$K_o = \frac{m K_a (K_d - K_a)}{1 + m (K_d - K_a)} \quad (56)$$

Por lo tanto, si es aplicable la linealidad y la ecuación del balance de masas, el coeficiente de partición de la componente resistente se puede obtener a partir de los coeficientes de partición para la adsorción y desorción simple.

Igualmente podemos demostrar que las isotermas de desorción consecutiva son lineales. Esto es equivalente a demostrar que la pendiente de las isotermas de desorción consecutiva, que representa al coeficiente de partición de la componente reversible, es la misma para las concentraciones de adsorción y de desorción en la fase acuosa. La concentración de la componente reversible en el equilibrio de adsorción viene dado por la ecuación (40)

$$C_{x,a} = C_{s,a} - C_o \quad (40)$$

Utilizando las ecuaciones (38) y (55)

$$C_{x,a} = K_a C_{w,a} - \frac{m K_a (K_d - K_a)}{1 + m (K_d - K_a)} C_{w,a} \quad (57)$$

que se simplifica para dar

$$C_{x,a} = \frac{K_a}{1 + m (K_d - K_a)} C_{w,a} \quad (58)$$

De igual forma, la concentración de la componente reversible en el equilibrio de desorción viene dada por la ecuación (41)

$$C_{x,d} = C_{s,d} - C_o \quad (41)$$

y

$$C_{x,d} = K_d C_{w,d} - \frac{m K_a (K_d - K_a)}{1 + m (K_d - K_a)} \frac{1 + m K_d}{m K_a} C_{w,d} \quad (59)$$

donde hemos utilizado las ecuaciones (39), (54) y (55); combinando términos y simplificando se obtiene:

$$C_{x,d} = \frac{K_a}{1 + m (K_d - K_a)} C_{w,d} \quad (60)$$

De esta forma, la isoterma de la componente reversible tiene la misma pendiente en $C_{w,a}$, ecuación (58) y $C_{w,d}$, ecuación (60), con lo que la isoterma consecutiva es lineal y

además el coeficiente de partición para las componentes reversibles viene dado por

$$K_x = \frac{K_a}{1 + m (K_d - K_a)} \quad (61)$$

Estas ecuaciones (56) y (61) dan la relación existente entre los coeficientes de partición de adsorción convencional, K_a , y desorción simple, K_d , con los coeficientes de partición de las componentes intercambiables, K_x , y no intercambiable K_o . Además, establecen el hecho de que isothermas de adsorción y desorción lineales implican isothermas para las componentes reversibles y resistentes, también lineales.

Como las isothermas reversibles se aplican tanto a las concentraciones en fase acuosa para la adsorción y desorción simple y como C_o es constante para un experimento de adsorción-desorción, cada isoterma de desorción consecutiva, se puede expresar como

$$C_s = C_o + K_x C_w \quad (62)$$

que es lineal.

Así, estos resultados nos permiten llegar a la conclusión de que un análisis utilizando isothermas de adsorción y desorción consecutiva lineales (Figura 56b) es consistente con las isothermas de adsorción y desorción simples lineales (Figura 56a) y que ambos tipos de isothermas son representaciones razonables de los datos de adsorción-desorción lineales.

Los coeficientes de partición para las componentes reversibles y resistentes se pueden determinar o a través del análisis de los datos individuales, ecuaciones (40), (41) y (48) o a partir de los coeficientes de partición K_a y K_d utilizando las ecuaciones (56) y (61). Esta simetría es útil para el análisis de datos de adsorción-desorción que estén publicados para los cuales sólo se hayan determinado las isothermas de adsorción y de desorción simple.

IV.B.- COMPONENTES REVERSIBLES Y RESISTENTES PARA LA ADSORCION-DESORCION DE LINDANO

IV.B.1.- EFEECTO DE LA CONCENTRACION DE QUITINA

El modelo teórico de dos componentes reversibles y resistentes se ha aplicado al estudio de la adsorción-desorción del lindano sobre quitina en agua de mar. Al objeto de obtener una mejor información acerca del verdadero proceso, se ha aplicado el modelo a las distintas concentraciones de quitina utilizada (rango de 2.5 g l⁻¹ a 12.5 g l⁻¹) y al estudio de los efectos que pueden ejercer la salinidad y la temperatura en la distribución del pesticida entre la fase acuosa y adsorbida. El rango de concentración de lindano para el cual se ha aplicado el modelo es aquel que permite asumir isothermas de adsorción lineales y que como se muestra en la Figura 8 se corresponde con una concentración inicial hasta 450 µg l⁻¹. Así, por ejemplo en la Figura 58 que representa las isothermas de adsorción y de desorción simple del lindano para una concentración de quitina de $m = 4 \text{ g l}^{-1}$ y la Figura 14, que representa las desorciones consecutivas para esa misma cantidad de quitina, muestran que al menos en estas primeras desorciones se verifican las hipótesis de partida del modelo: linealidad tanto de las isothermas de adsorción como de las de desorción simple, y que los datos de las primeras desorciones consecutivas siguen una dependencia lineal. Utilizando esta Figura y de acuerdo con el esquema mostrado en la Figura 57a-d se pueden determinar las concentraciones correspondientes a las componentes reversibles y resistentes, $C_{x,a}$ a la concentración en disolución $C_{w,a}$, $C_{x,d}$ a la concentración en disolución $C_{w,d}$ y C_o a la correspondiente $C_{w,a}$, para cada proceso. Los datos obtenidos, haciendo uso de las ecuaciones (40), (41) y (48) del modelo se encuentran representados en la Figura 59 para $m = 4 \text{ g l}^{-1}$. Como se muestra en esta Figura, se observa claramente que la isoterma correspondiente a la componentes reversibles determinada por la representación de las

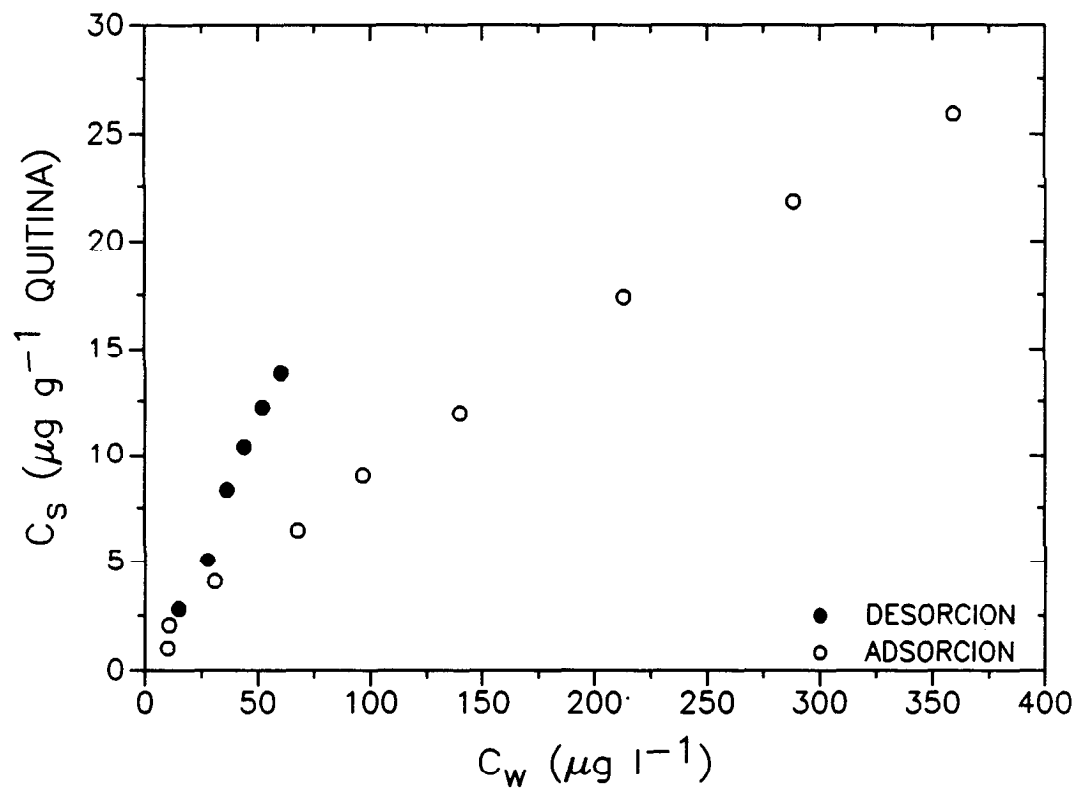


Figura 58.- Isotermas de adsorción y desorción simple del lindano en 4 g l^{-1} de quitina en agua de mar.

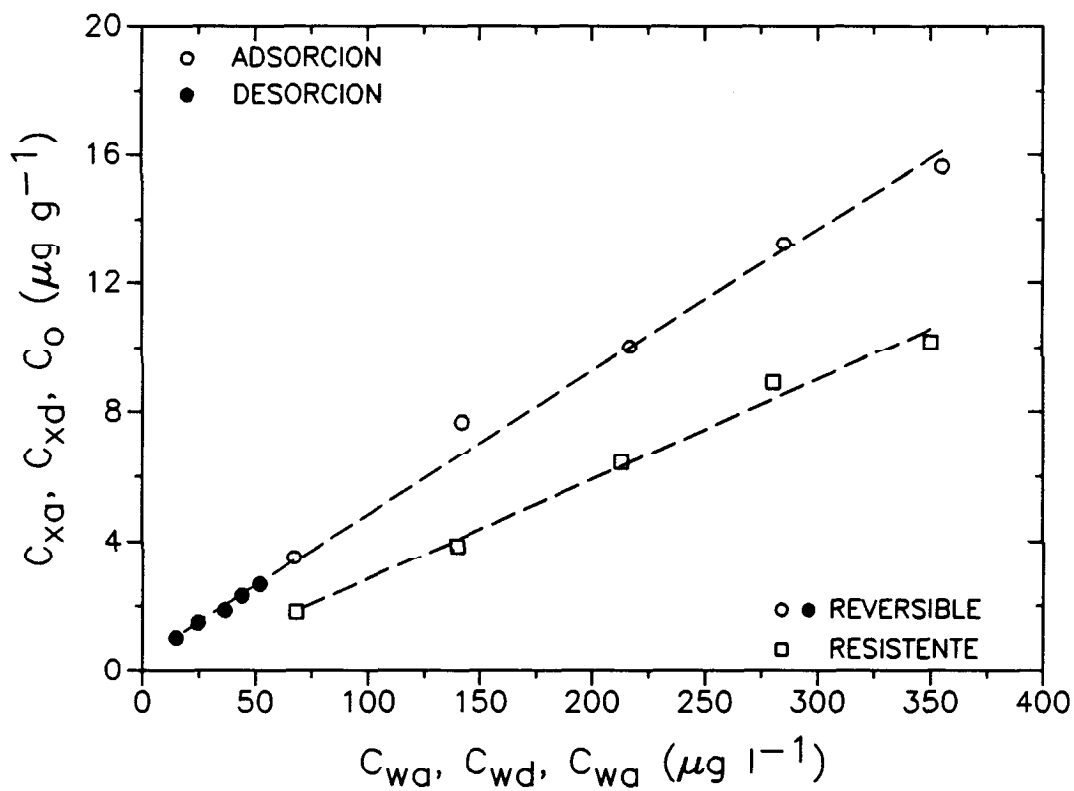


Figura 59.- Componentes reversibles y resistentes del lindano estimadas a partir de los datos de la Figura 14 y ecuaciones (40), (41) y (48). $m = 4 \text{ g l}^{-1}$.

concentraciones $C_{x,a}$ y $C_{x,d}$ frente a $C_{w,a}$ y $C_{w,d}$ respectivamente, viene descrita por una única isoterma que no distingue entre puntos de adsorción y puntos de desorción como era de esperar para un proceso reversible.

$$C_x = K_x C_w \quad (49)$$

Esta misma Figura muestra que los datos de la componente resistente siguen una dependencia lineal respecto a la concentración acuosa en el equilibrio de adsorción $C_{w,a}$, que determina una isoterma para la componente resistente con coeficientes de partición, K_o

$$C_o = K_o C_{w,a} \quad (50)$$

Este mismo desarrollo se ha realizado para todas las concentraciones de quitina analizadas, recogándose en la Tabla XXV los correspondientes valores de los coeficientes de partición para la adsorción y la desorción simple y para los coeficientes de partición de las componentes reversibles y resistentes obtenidos utilizando las ecuaciones (49) y (50). Haciendo uso de las ecuaciones (56) y (61) que nos permiten determinar teóricamente los valores de los coeficientes de partición para la adsorción y desorción simple, se presenta en esta misma Tabla los valores así obtenidos y simbolizados con un asterisco. Como se puede comprobar, la concordancia entre los correspondientes valores es muy alta, lo que confirma el cumplimiento de las bases sobre las que se asienta el modelo y que permite determinar para cualquier sistema objeto de estudio las contribuciones de las componentes reversibles y resistentes en base a pares de valores de adsorción y de desorción. La concordancia es debida principalmente a la linealidad observada para las isotermas de adsorción y de desorción simple y consecutiva.

El efecto de la concentración de quitina en la mayor o menor partición del lindano se discutió en la sección anterior. Se conoce que la fracción de adsorbato en la fase particulada aumenta conforme aumenta la masa de adsorbente. No obstante, para el caso de lindano la extensión con la que aumenta la fracción particulada no es coincidente con la consideración convencional de que los parámetros de la isoterma sean independientes de la

Tabla XXV. Coeficientes de partición para la adsorción y desorción y coeficientes de partición para el modelo de dos componentes reversible-resistente para la adsorción de lindano a la quitina en agua de mar (temperatura 22°C, salinidad 36.52‰)

[QUITINA] g l ⁻¹	K _a (l g ⁻¹)	K _d (l g ⁻¹)	K _o (l g ⁻¹)	K _o * (l g ⁻¹)	K _x (l g ⁻¹)	K _x * (l g ⁻¹)
2.5	0.080±0.004	0.430±0.018	0.039±0.002	0.037±0.004	0.043±0.002	0.043±0.003
4	0.067±0.004	0.234±0.028	0.028±0.003	0.027±0.005	0.041±0.003	0.040±0.004
6.25	0.062±0.003	0.106±0.004	0.018±0.002	0.016±0.002	0.047±0.001	0.049±0.003
7.5	0.060±0.002	0.089±0.006	0.012±0.001	0.011±0.002	0.047±0.002	0.049±0.001
10	0.055±0.002	0.074±0.004	0.010±0.002	0.009±0.001	0.045±0.002	0.046±0.001
12.5	0.048±0.002	0.060±0.002	0.009±0.001	0.008±0.001	0.041±0.004	0.042±0.004

* Valores teóricos para K_o y K_x calculados utilizando las Ec. (56) y Ec. (61), respectivamente.

concentración de sedimento. Como se mostraba en la Figura 8, un aumento en la concentración de quitina lleva consigo una disminución del coeficiente de partición para la adsorción de la misma. La conclusión de los experimentos descritos en la sección anterior indica que el fenómeno es real y que se debe considerar sistemáticamente en la descripción de la adsorción y desorción del lindano. El objetivo por lo tanto de este apartado es investigar el efecto que ejerce la variación de la concentración de quitina, tanto en las componentes reversibles como resistentes de la adsorción de lindano. Mostramos a continuación que la variación sistemática observada para los coeficientes de partición de adsorción y de desorción simple como función de la concentración de quitina mostrada en la Figura 12 se puede explicar en base al comportamiento de los coeficientes de partición para las componentes reversibles y resistente.

Teniendo en cuenta las definiciones de las componentes reversibles y no reversibles dadas en la Sección IV.A y a partir de la geometría de sus relaciones, los coeficientes de partición para las componentes reversibles y resistentes se pueden obtener a través de las expresiones

$$K_x = \frac{C_{s,a} - C_{s,d}}{C_{w,a} - C_{w,d}} \quad (63)$$

$$K_o = \frac{C_{s,a}}{C_{w,a}} - \frac{C_{s,a} - C_{s,d}}{C_{w,a} - C_{w,d}} \quad (64)$$

Esta segunda ecuación se obtiene a partir del hecho de que

$$K_a = K_o + K_x \quad (65)$$

Estas dos ecuaciones (63) y (64) son expresiones similares de las correspondientes ecuaciones (56) y (61) de la sección previa.

Los resultados de los experimentos realizados para las distintas concentraciones de quitina analizados en función de los coeficientes de partición reversible y resistente, dados en la Tabla XXV se representan en la Figura 60. Se encuentra que para la quitina, el

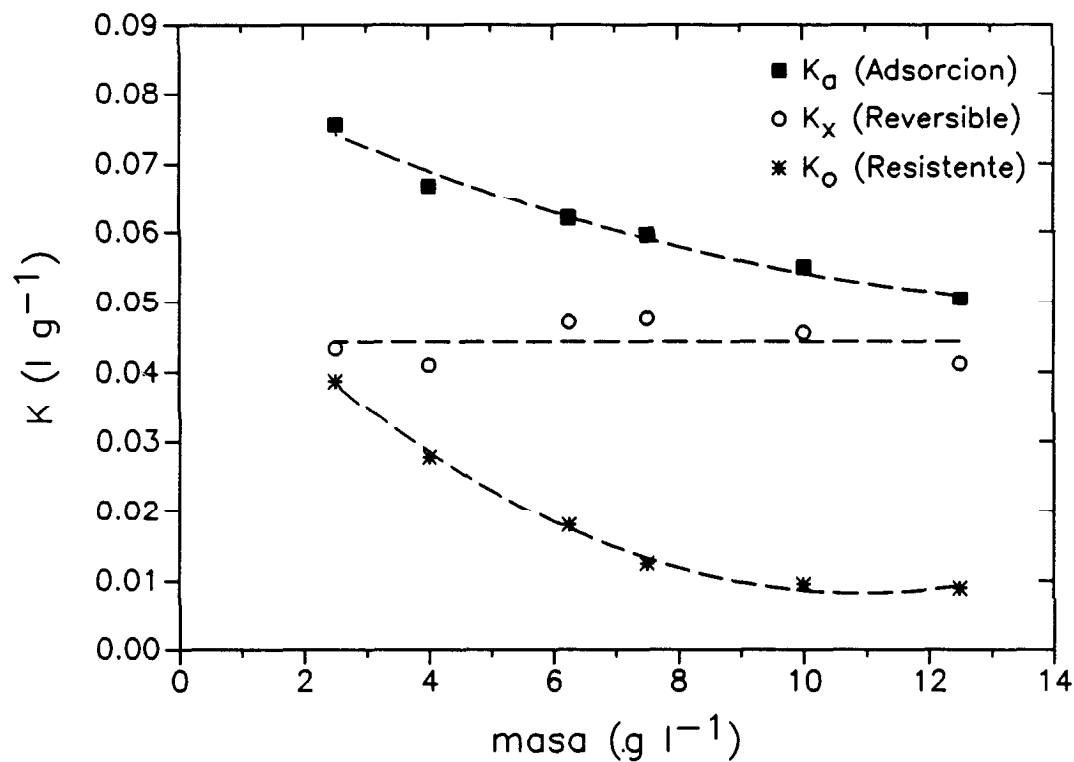


Figura 60.- Dependencia de los coeficientes de partición de la adsorción, K_d , y de las componentes reversibles, K_x , y resistentes, K_o , del lindano con la concentración de quitina. K_x , es independiente de la concentración de adsorbente

coeficiente de partición para la componente reversible K_x es independiente de la concentración de adsorbente, mientras que el coeficiente de partición de la componente resistente, K_o , es inversamente proporcional a la concentración de adsorbente (Figura 61).

Por consiguiente, podemos utilizar como aproximación adecuada que el coeficiente de partición de la componente reversible, K_x , es constante con respecto a la concentración de sedimento m , con un valor medio de $0.045 \pm 0.004 \text{ l g}^{-1}$. La relación inversa (Figura 61) entre K_o y m

$$K_o = \nu_o m^{-1} \quad (66)$$

define $\nu_o = 0.0978 \pm 0.007$, como un coeficiente de distribución adimensional para la componente resistente. De esta forma, una descripción consistente de los coeficientes de partición de las dos componentes en función de la concentración de quitina, sólo requiere dos parámetros: un coeficiente de partición reversible, K_x , y un coeficiente de distribución resistente, ν_o . La utilidad de esta simplificación está en que permite una descripción clara y concisa del comportamiento de la variación de los coeficientes de partición de la adsorción, K_a , y desorción, K_d , como función de la concentración de adsorbente. En base a las ecuaciones que relacionan K_o y K_x en función de K_a y K_d (ecuaciones (56) y (61)) tendremos que para K_x , haciendo uso de la ecuación (63)

$$K_x = \frac{K_a - K_d \left(\frac{C_{w,d}}{C_{w,a}} \right)}{1 - \frac{C_{w,d}}{C_{w,a}}} \quad (67)$$

La relación entre $C_{w,a}$ y $C_{w,d}$ se obtiene a partir del balance de masas, $m C_{s,a} = C_{T,d}$, donde $C_{T,d}$ es la cantidad total de adsorbato en el proceso de desorción. Como $C_{T,d} = C_{w,d} + m C_{s,d}$, entonces:

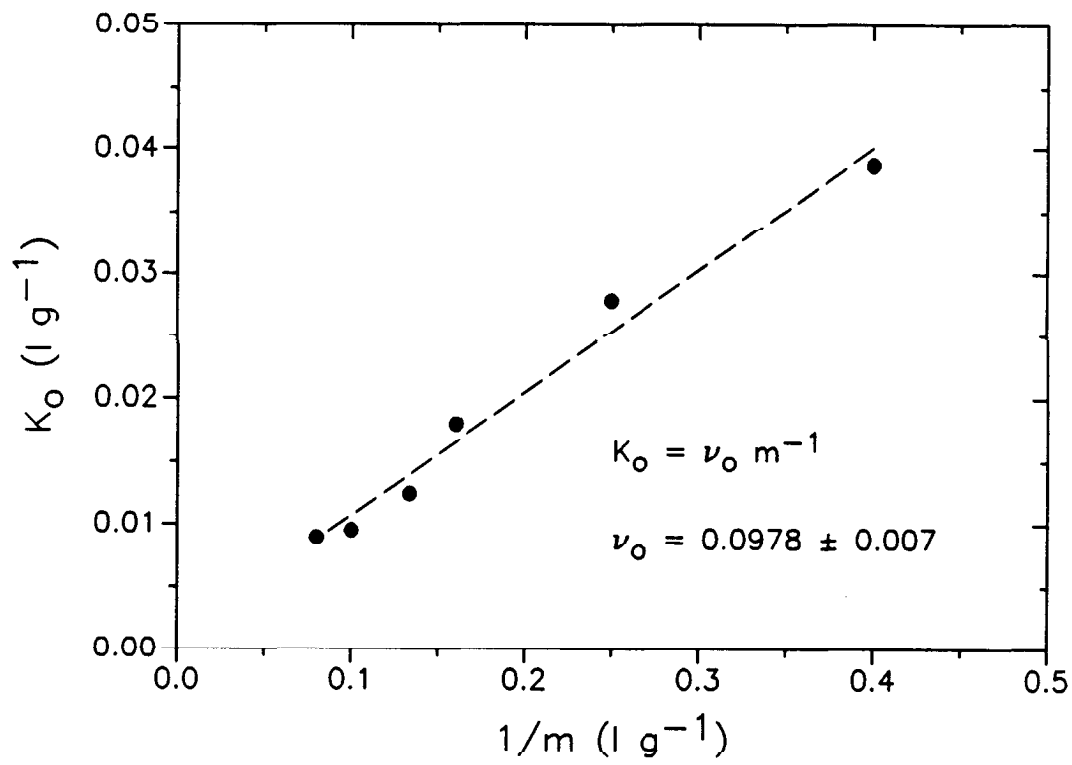


Figura 61.- Relación inversa mostrada por el coeficiente de partición de la componente resistente del lindano con la concentración de quitina.

$$\frac{C_{w,d}}{C_{w,a}} = \frac{m K_a}{1 + m K_d} \quad (68)$$

Utilizando estas ecuaciones (67) y (68), resolviendo para K_a y K_d en función de K_o y K_x y utilizando la ecuación (64) para K_o obtendremos que

$$K_a = K_x + v_o m^{-1} \quad (69)$$

$$K_d = K_x + v_o m^{-1} [1 + (m K_x)^{-1}] \quad (70)$$

Este comportamiento de los coeficientes de partición para las componentes reversibles y resistentes implica que si la relación entre K_d y K_a se utiliza para medir la no reversibilidad, entonces

$$\frac{K_d}{K_a} = \frac{K_x + \frac{v_o}{m} \left(1 + \frac{1}{m K_x}\right)}{K_x + \frac{v_o}{m}} \quad (71)$$

con lo que

$$\begin{aligned} \frac{K_d}{K_a} &\rightarrow 1 && \text{cuando } \frac{v_o}{m} \rightarrow 0 \\ \frac{K_d}{K_a} &\rightarrow 1 + \frac{1}{m K_x} && \text{cuando } \frac{v_o}{m} \rightarrow \infty \end{aligned}$$

Estos resultados modelan el aumento que se observa en el comportamiento no reversible al disminuir la masa de adsorbente y también dan una explicación cuantitativa para el comportamiento casi reversible para concentraciones altas de quitina.

Si la descripción del índice de irreversibilidad se toma como la diferencia entre K_d y K_a , entonces las ecuaciones (69) y (70) predicen que

$$K_d - K_a = \frac{v_o}{m^2 K_x} \quad (72)$$

que es dependiente de la concentración de quitina y con pendiente $v_o / K_x = 2.2057 \pm$

0.0645 g l⁻¹, que es coincidente con el valor que se obtiene a través de la sustitución de los correspondientes valores de ν_o y K_x . La Figura 62 muestra este comportamiento para los valores obtenidos para los coeficientes de partición.

La descripción de los efectos de la concentración de adsorbente tanto para la adsorción como la desorción en base al comportamiento de las componentes reversibles y resistentes es empíricamente bastante útil. La dificultad que permanece es adscribir los resultados obtenidos a modelos mecanicistas. El que los coeficientes de partición resistentes disminuyan al aumentar la concentración de adsorbente sugiere que las interacciones partícula-partícula de quitina juegan un papel importante. Suponiendo un alto grado de heterogeneidad en la superficie de la quitina y teniendo en cuenta el efecto de la salinidad en la adsorción y desorción del lindano, cabe esperar que la adsorción tiene lugar según dos tipos de mecanismos. Por un lado, a través de interacciones hidrofóbicas entre los grupos del polímero orgánico quitina y el compuesto hidrofóbico lindano, que vendrán descritas principalmente, a través de interacciones reversibles. Por otro lado, a través de interacciones electrostáticas, de mayor intensidad que las primeras y que serán responsables del comportamiento irreversible del mismo. Además, debe también tenerse en cuenta la posibilidad de retención de lindano dentro de huecos que puedan atrapar a moléculas del mismo y que puede ser difícilmente desorbible, lo que contribuiría en parte al comportamiento no reversible.

El hecho de que los coeficientes de partición de las componentes reversibles permanezcan constantes en el rango de concentraciones de quitina estudiado y que sean los coeficientes de partición de la componente resistente los que varíen con la concentración nos indica que son los lugares sobre los que se pueden producir interacciones electrostáticas bajo las características de la disolución de agua de mar, los responsables de las interacciones quitina-quitina, mientras que los sitios sobre los que se produce interacciones de naturaleza hidrofóbica no parecen verse influenciados por un aumento en la concentración de quitina.

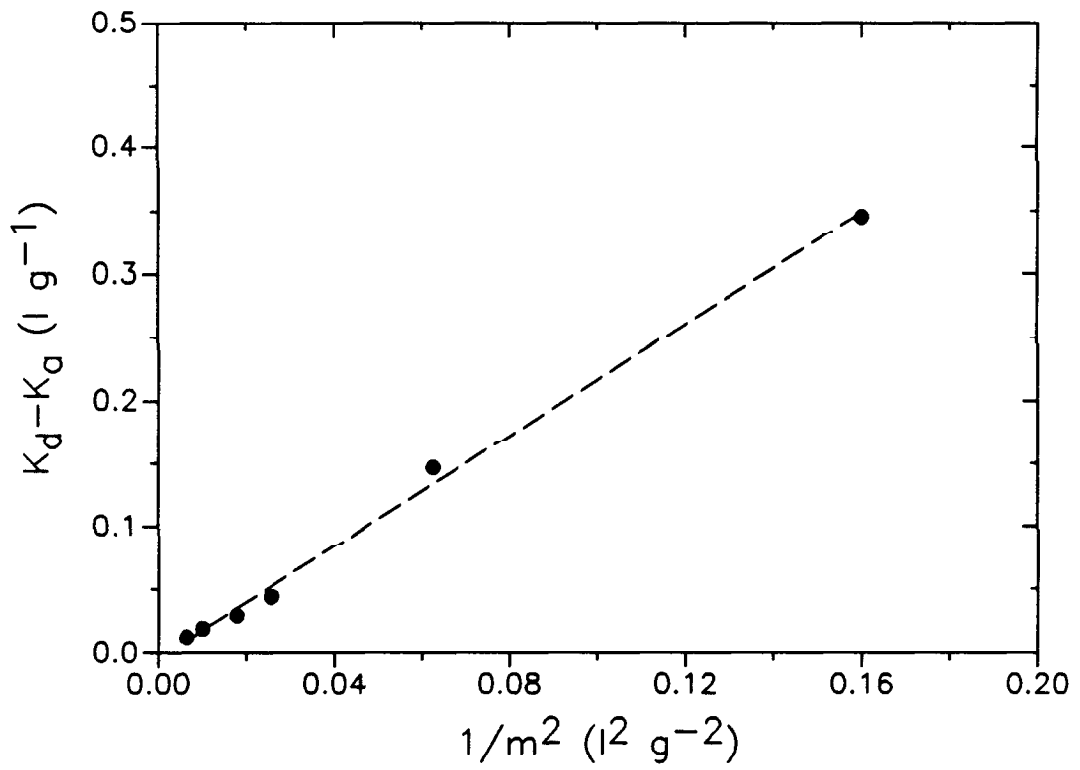


Figura 62.- Dependencia lineal mostrada por el índice de irreversibilidad $K_d - K_a$ en función de la masa de quitina para el lindano, de acuerdo con la ecuación (72).

No obstante, en base a los estudios hasta aquí mostrados, no se puede concluir de forma definitiva tal mecanismo, por lo que se hace necesario estudiar, entre otros, los efectos de la temperatura y salinidad en los coeficientes de partición de las componentes reversibles y resistente.

IV.B.2.- EFECTO DE LA TEMPERATURA

El tratamiento de los datos de la adsorción y de la desorción del lindano en 6.25 g l⁻¹ de quitina a diferentes temperaturas, mostrado en la Figura 17 de la Sección III.A.3, para el cálculo de las componentes reversibles y resistentes de acuerdo con el modelo de dos componentes, representado aquí para el caso de una temperatura de 5°C en la Figura 63, da para los coeficientes de partición de las componentes reversibles y resistentes los valores presentados en la Tabla XXVI y representados en la Figura 64 de acuerdo con la ecuación de Clausius-Clapeyron. La disminución del coeficiente de partición tanto para la adsorción como para desorción y la aproximación a la reversibilidad del proceso conforme aumenta la temperatura cabe explicarse a través de este modelo. El coeficiente de partición de la componente reversible es prácticamente constante, no viéndose alterado con cambios en la temperatura, lo que implicaría valores muy bajos asociados con la entalpía de adsorción del lindano en lugares reversibles de la quitina, $\Delta H = -0.519 \pm 0.462$. Hemos de indicar que en la bibliografía existente (Boucher y Lee, 1972; Chiou, 1989) los valores calculados para las entalpías de adsorción en procesos reversibles varían dentro del rango de unas pocas Kcal mol⁻¹ e incluso aparecen valores endotérmicos para tal proceso. La disminución brusca de los coeficientes de partición de la componente resistente a altas temperaturas, llegando incluso a no contribuir al valor global del coeficiente de partición a la temperatura de 45°C indica que la temperatura afecta a la adsorción responsable de la irreversibilidad mostrada, favoreciendo la difusión del pesticida retenido en huecos de la quitina por disgregación de las partículas y debilitando las fuerzas de atracción entre el soluto y la superficie de quitina.

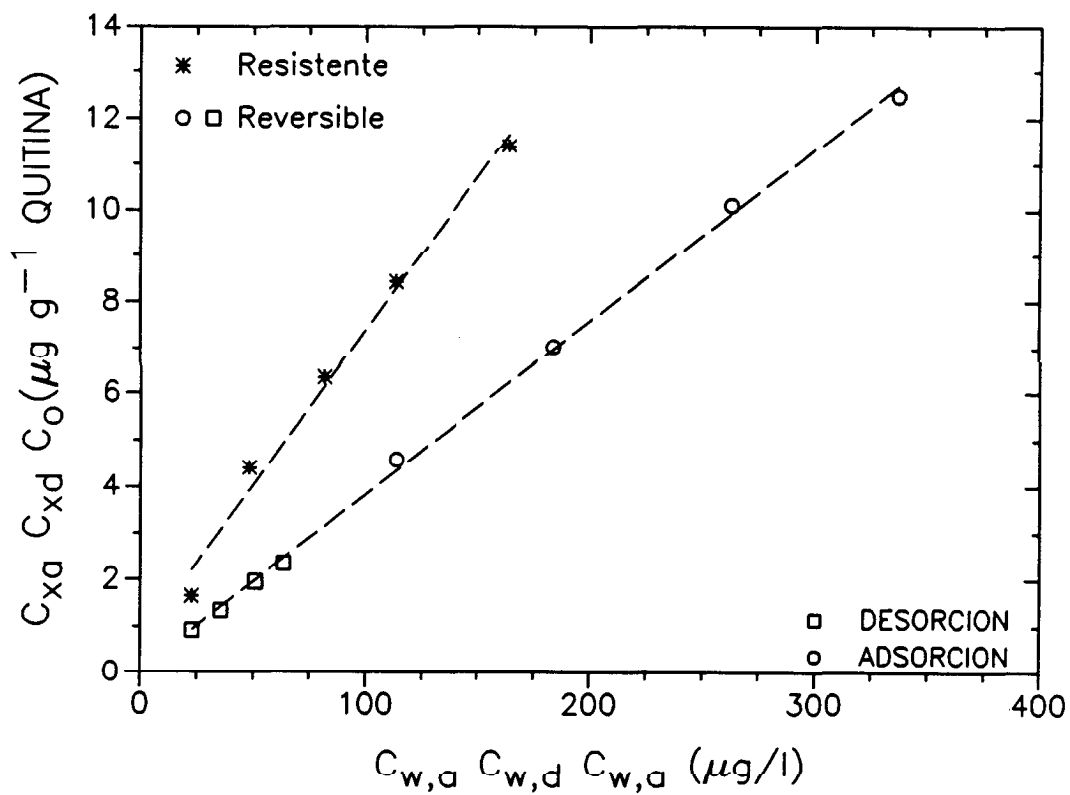


Figura 63.- Isothermas para las componentes reversibles y resistente para la adsorción de lindano a 6.25 g l^{-1} de quitina en agua de mar a 5°C

Tabla XXVI. Coeficientes de partición para la adsorción y desorción y coeficientes de partición para el modelo de dos componentes reversible-resistente para la adsorción de lindano a la quitina en agua de mar a diferentes temperaturas.

TEMP. °C	K_a (l g ⁻¹)	K_d (l g ⁻¹)	K_o (l g ⁻¹)	K_o^* (l g ⁻¹)	K_x (l g ⁻¹)	K_x^* (l g ⁻¹)
5	0.0787±0.007	0.1863±0.030	0.0320±0.008	0.0316±0.002	0.0464±0.001	0.0471±0.002
22	0.0621±0.003	0.1061±0.004	0.0180±0.002	0.0160±0.002	0.0471±0.001	0.0487±0.003
45	0.0421±0.002	0.0428±0.007	0.0001±0.001	0.0002±0.003	0.0444±0.001	0.0410±0.005

* Valores teóricos para K_o y K_x calculados utilizando las Ec. (56) y Ec. (61), respectivamente.

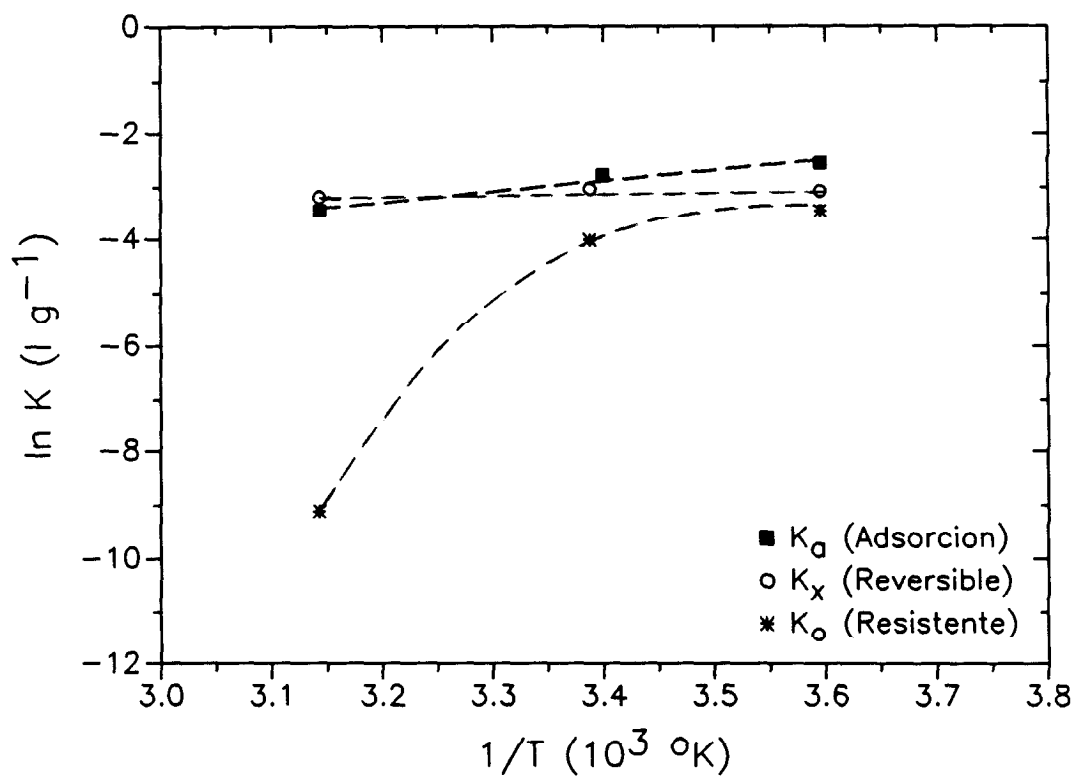


Figura 64.- Dependencia de los coeficientes de partición de las componentes reversibles y resistentes con la temperatura para el lindano ($m = 6.25 \text{ g l}^{-1}$) según la ecuación de Clausius-Clapeyron (Ec. 21)

IV.B.3.- EFEECTO DE LA SALINIDAD

La Figura 65 muestra la aplicación del modelo de dos componentes a la determinación de los coeficientes de partición de las mismas, para el caso de una salinidad de 25‰. Los resultados confirman las bases del modelo, ya que las componentes reversibles para la adsorción y desorción vienen descritas por una única isoterma lineal, al igual que se observa que las componentes resistentes dependen linealmente de la concentración en fase acuosa de lindano en el proceso de adsorción. La Tabla XXVII y la Figura 66 muestran los resultados de la aplicación del modelo reversible-resistente para todos los datos correspondientes al efecto de la salinidad en la adsorción-desorción de lindano en agua de mar sobre la quitina, mostrados en la Figura 20. Se observa que, mientras la componente reversible prácticamente no se ve afectada por la fuerza iónica del medio, la componente resistente disminuye conforme disminuye la salinidad, convirtiéndose el proceso en reversible a salinidades inferiores al 15‰. El que la fuerza iónica afecte solamente a la componente resistente indica que ésta da cuenta de interacciones de naturaleza electrostática. Un aumento de la salinidad afecta a la carga superficial y a las propiedades de la doble capa de las partículas de quitina y del pesticida. Como resultado de la neutralización y desarrollo de cargas positivas en la superficie de la quitina a altas salinidades, se favorecen las interacciones electrostáticas entre los grupos superficiales de la quitina y la molécula ligeramente polar de lindano. Una disminución en la salinidad, implica una disminución en la concentración de cationes adsorbidos y en la agregación de las partículas, lo que traerá como consecuencia una disminución de las interacciones de naturaleza electrostática y quizás una disminución de la cantidad de lindano retenida en huecos o cavidades de la quitina. Este razonamiento parece estar de acuerdo con los resultados de reversibilidad para el proceso de adsorción-desorción de compuestos orgánicos hidrofóbicos en suelos y sedimentos llevados a cabo en aguas naturales y destiladas.

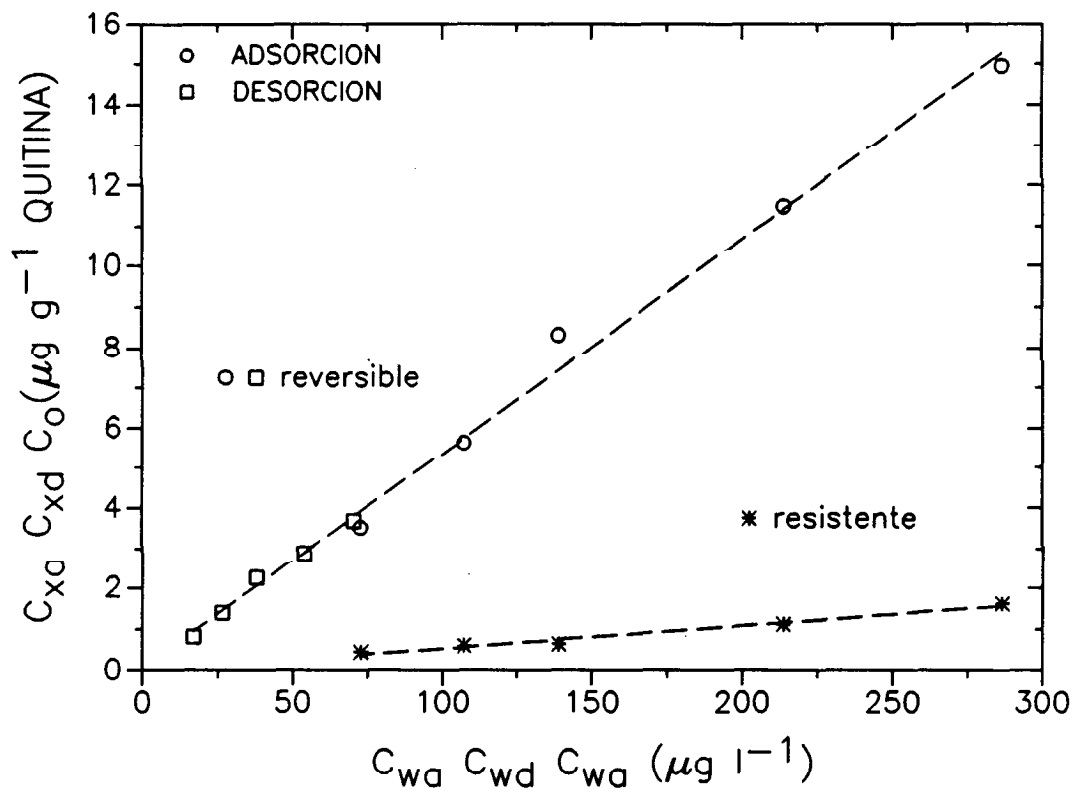


Figura 65.- Isothermas de las componentes reversibles y resistentes para el lindano adsorbido en 6.25 g l^{-1} de quitina a una salinidad de 25%

Tabla XXVII. Coeficientes de partición para la adsorción y desorción y coeficientes de partición para el modelo de dos componentes reversible-resistente para la adsorción de lindano a la quitina en agua de mar a diferentes salinidades.

SAL. ‰	K_a ($l\ g^{-1}$)	K_d ($l\ g^{-1}$)	K_o ($l\ g^{-1}$)	K_o^* ($l\ g^{-1}$)	K_x ($l\ g^{-1}$)	K_x^* ($l\ g^{-1}$)
15.34	0.0490 ± 0.002	0.0521 ± 0.004	0.0009 ± 0.001	0.0009 ± 0.001	0.0498 ± 0.001	0.0480 ± 0.002
25.56	0.0530 ± 0.003	0.0748 ± 0.009	0.0055 ± 0.002	0.0090 ± 0.003	0.0491 ± 0.001	0.0467 ± 0.003
36.52	0.0621 ± 0.003	0.1061 ± 0.004	0.0180 ± 0.002	0.0160 ± 0.002	0.0471 ± 0.001	0.0487 ± 0.003

* Valores teóricos para K_o y K_x calculados utilizando las Ec. (56) y Ec. (61), respectivamente.

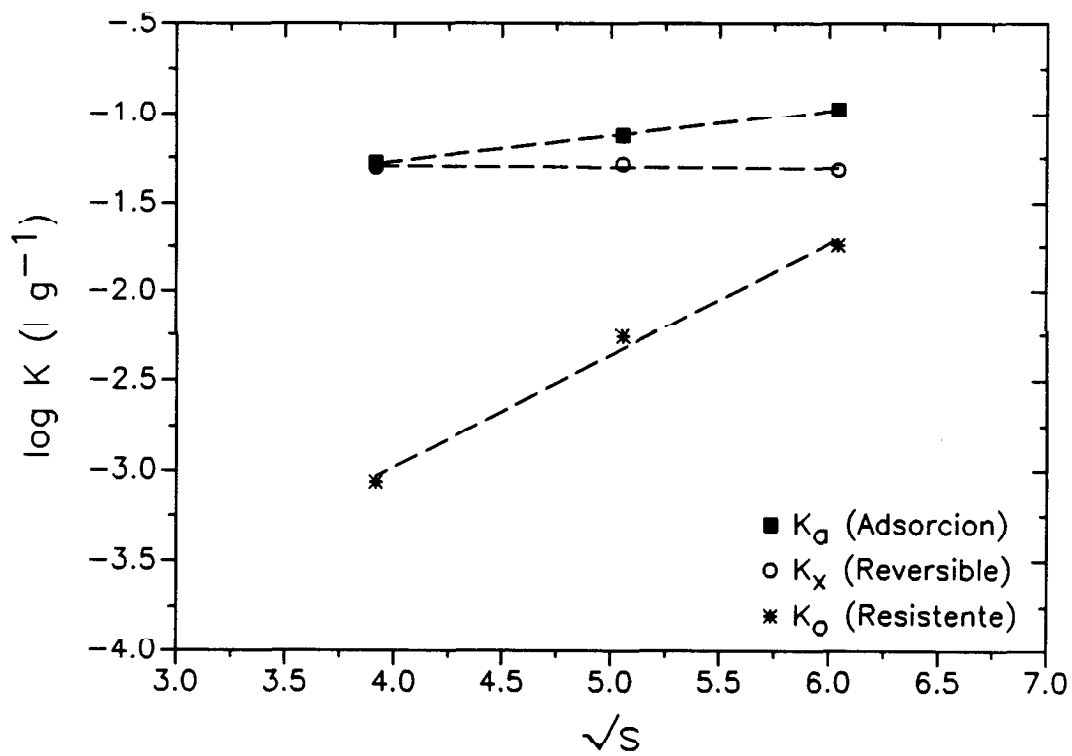


Figura 66.- Efecto de la salinidad en los coeficientes de partición de adsorción y de las componentes reversibles y resistentes del lindano adsorbido a 6.25 g l^{-1} de quitina

IV.C.- COMPONENTES REVERSIBLES Y RESISTENTES PARA LA ADSORCION-DESORCION DE DIELDRIN

IV.C.1.- EFFECTO DE LA CONCENTRACION

El comportamiento de la adsorción y la desorción de dieldrín en quitina presenta, respecto al mostrado por el lindano, el hecho diferenciador de que el coeficiente de partición para la adsorción K_a , es independiente de la concentración de quitina. Por consiguiente, la aplicación del modelo de dos componentes reversibles y resistentes, tendrá que ser capaz de describir tal efecto para mostrar su validez ante el estudio de cualquier proceso no singular de adsorción-desorción.

Las Figuras 67 y 68 muestran las isotermas de la componentes reversibles y resistentes para concentraciones de quitina de 1 y 4 l g⁻¹, respectivamente. Los valores para las componentes se han determinado haciendo uso de las ecuaciones teóricas (40), (41) y (48). Se observa cómo las componentes reversibles tanto para los datos de adsorción como para los de desorción vienen descritas por una única isoterma lineal de pendiente K_x , dada por la ecuación (49), mientras que los datos correspondientes a la componente resistente mantienen una dependencia lineal respecto a la concentración acuosa de pesticida en el proceso de adsorción y descrita por la ecuación (50). Los valores para los coeficientes de partición de las componentes reversibles y resistentes así obtenidos aparecen recogidos en la Tabla XXVIII.

La confirmación de la validez del modelo para la descripción del comportamiento mostrado por el dieldrín se demuestra a través de la concordancia entre los valores obtenidos haciendo uso del desarrollo anterior con los obtenidos haciendo uso de los valores de K_a y

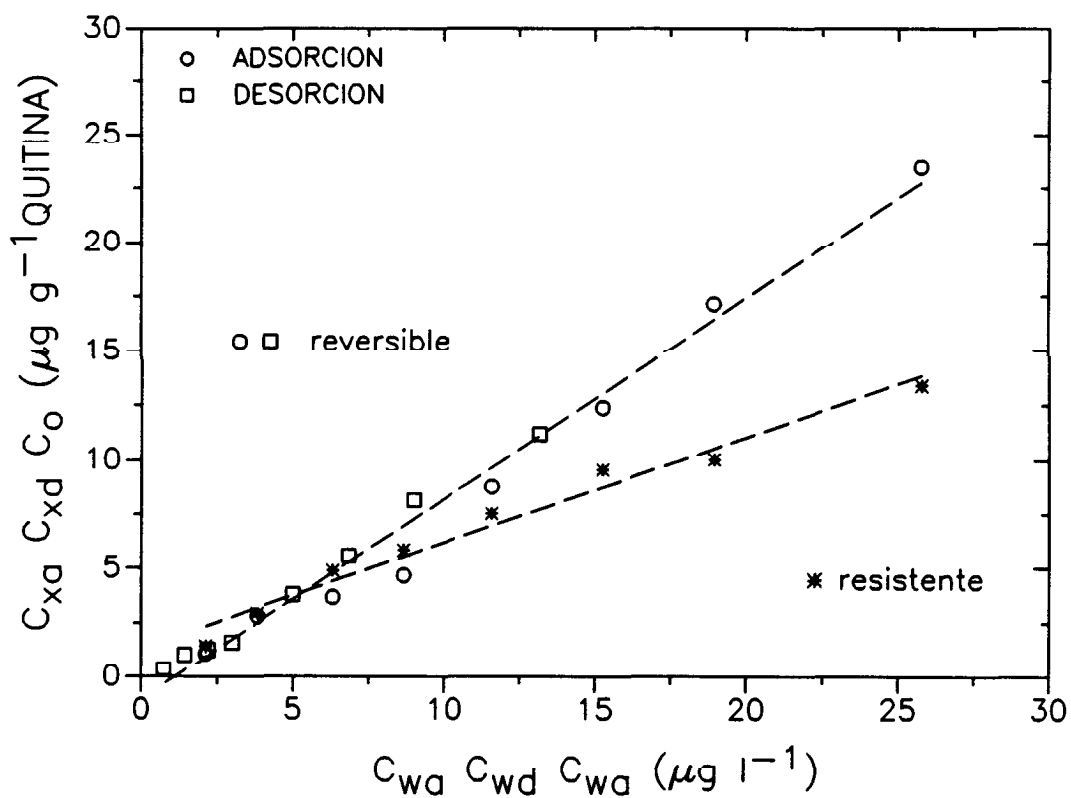


Figura 67.- Isotermas lineales para las componentes reversibles de la adsorción y desorción y para la componente resistente del dieldrín adsorbido a 1 g l^{-1} de quitina en agua de mar.

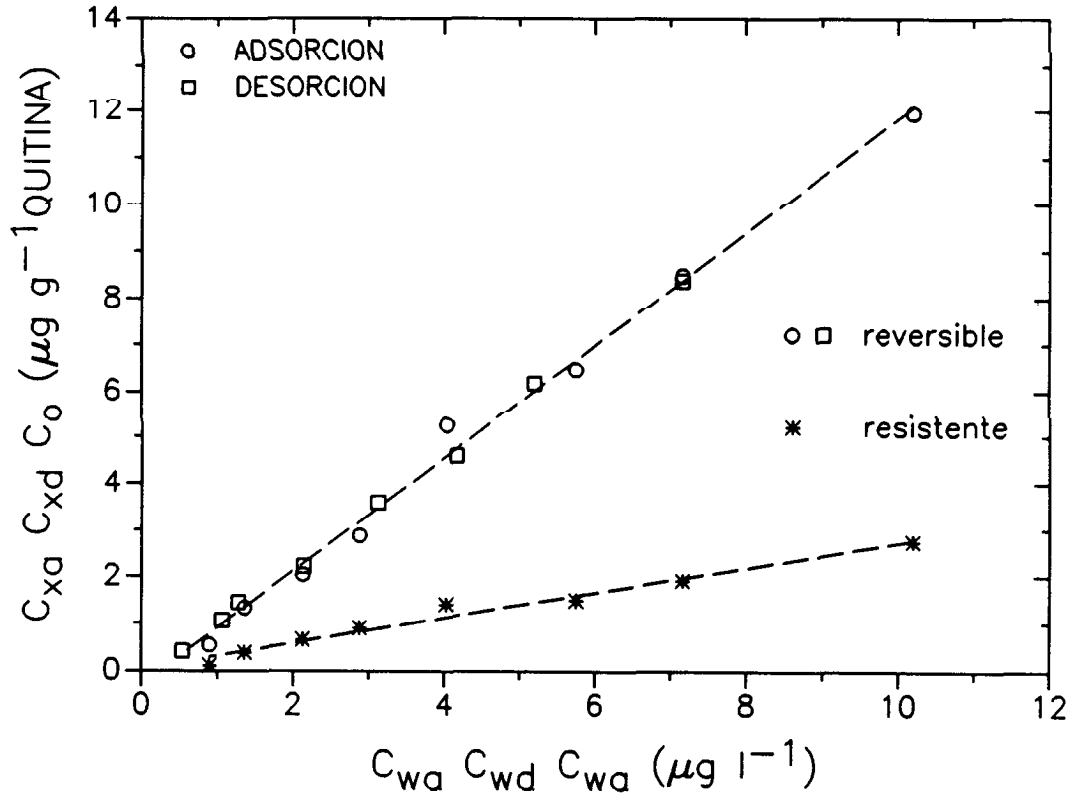


Figura 68.- Isothermas lineales para las componentes reversibles de la adsorción y desorción y para la componente resistente del dieldrín adsorbido a 4 g l^{-1} de quitina en agua de mar.

Tabla XXVIII. Coeficientes de partición para la adsorción y desorción y coeficientes de partición para el modelo de dos componentes reversible-resistente para la adsorción de dieldrín a la quitina en agua de mar (temperatura 22°C, salinidad 36.52‰)

[QUITINA] g l ⁻¹	K _a (l g ⁻¹)	K _d (l g ⁻¹)	K _o (l g ⁻¹)	K _o * (l g ⁻¹)	K _x (l g ⁻¹)	K _x * (l g ⁻¹)
0.5	1.58±0.07	3.55±0.17	0.74±0.03	0.78±0.05	0.72±0.05	0.79±0.04
1	1.58±0.05	2.15±0.04	0.48±0.03	0.56±0.04	1.02±0.04	1.01±0.04
4	1.46±0.03	1.82±0.03	0.10±0.03	0.39±0.03	1.31±0.03	1.13±0.02
6.25	1.50±0.04	1.54±0.05	0.03±0.01	0.17±0.06	1.47±0.06	1.33±0.03
8	1.48±0.06	1.49±0.04	0.01±0.01	0.00±0.02	1.39±0.02	1.48±0.05

* Valores teóricos para K_o y K_x calculados utilizando las Ec. (56) y Ec. (61), respectivamente.

K_d de acuerdo con las ecuaciones (56) y (61).

La dependencia de estos coeficientes de partición reversibles y resistentes con la concentración, aparece recogida en la Figura 69. Se observa, en primer lugar, que el coeficiente de partición de la componente reversible no es constante en el rango de concentraciones estudiado, sino que aumenta hasta alcanzar un valor límite, $K_x^\infty = 1.437 \pm 0.029 \text{ l g}^{-1}$, a altas concentraciones de quitina. En segundo lugar, el coeficiente de partición de la componente resistente muestra, al igual que para el lindano, una dependencia inversa con la concentración de quitina, $K_o = \nu_o m^{-1}$, donde el coeficiente de distribución adimensional ν_o viene dado por un valor de 0.389 ± 0.048 . Por consiguiente, para el caso del dieldrín, la descripción de las componentes reversibles y resistentes en función de la concentración de quitina, hace uso de dos parámetros: un coeficiente de partición reversible límite, K_x^∞ , y un coeficiente de distribución resistente ν_o . Utilizando estos dos parámetros de la misma forma que para el caso del lindano, la descripción del efecto de la concentración de adsorbente en los coeficientes de partición K_a y K_d , resulta:

$$K_a = K_o + K_x = K_x^\infty \quad (73)$$

$$K_d = K_x^\infty + \frac{\nu_o}{m (m K_x^\infty - \nu_o)} \quad (74)$$

Estas ecuaciones (73) y (74) demuestran, primero, que el coeficiente de partición de la adsorción es único, independientemente de la masa de quitina presente y coincidente con el valor del coeficiente de partición de la componente reversible límite y, en segundo lugar, que según la ecuación (74), el segundo término de la suma da cuenta de la no reversibilidad observada.

$$K_d - K_a = \frac{\nu_o}{m (m K_x^\infty - \nu_o)} \quad (75)$$

$K_d = K_a$, cuando $m \rightarrow \infty$.

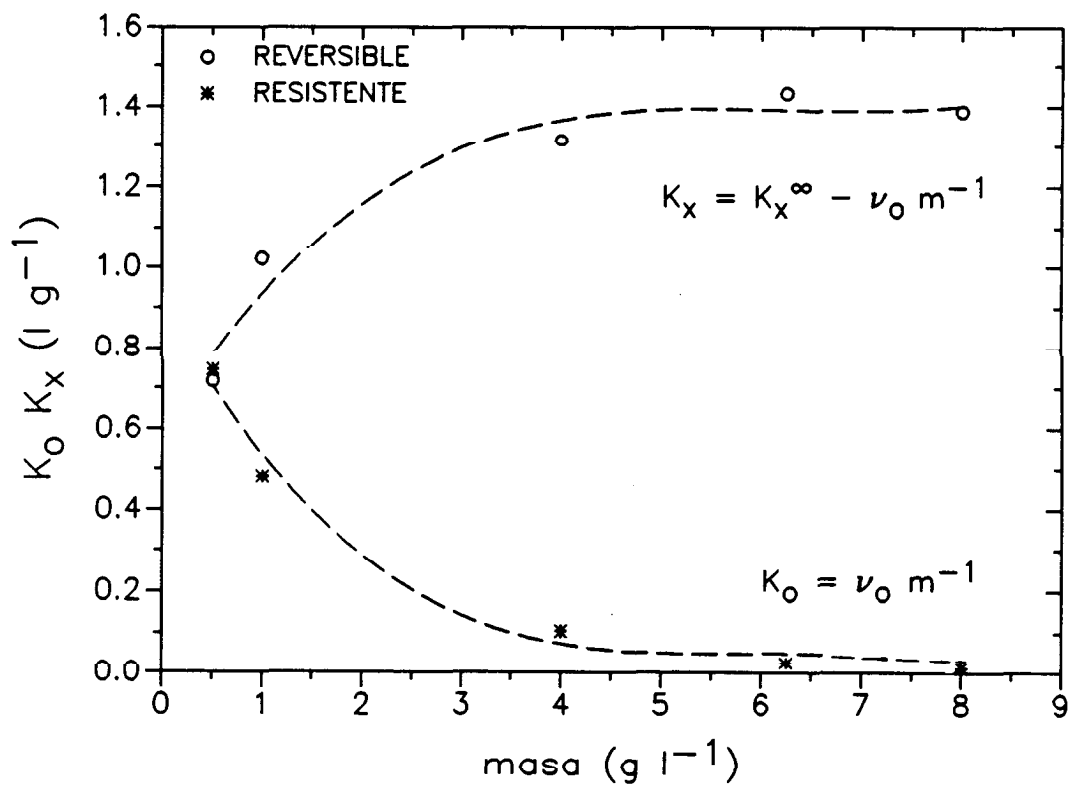


Figura 69.- Variación de los coeficientes de partición de las componentes reversibles y resistentes del dieldrín con la concentración de adsorbente, quitina.

De esta forma, a altas concentraciones de quitina, superiores a 6.25 g l^{-1} , los coeficientes de partición para los procesos de adsorción y de desorción son coincidentes e iguales a K_x^∞ .

Haciendo uso de estos resultados experimentales podemos asumir, en primera aproximación, que la adsorción de dieldrín tiene lugar a través de varios mecanismos. Las curvas de dependencia de los coeficientes de partición de las componentes reversibles y resistentes indican que las interacciones hidrofóbicas responsables del comportamiento reversible del proceso de adsorción se hacen máximas a altas concentraciones de quitina, al tiempo que las interacciones de mayor intensidad (electrostáticas) responsables de la irreversibilidad mostrada a bajas concentraciones de quitina, se ven reducidas a altas concentraciones de quitina, debido probablemente a su participación en interacciones partícula-partícula. Dada la simetría de las curvas, podemos indicar que la afinidad del dieldrín por los diversos sitios de adsorción de la quitina es prácticamente similar, con lo que a concentraciones inferiores a 0.5 g l^{-1} de quitina, en la que las partículas van a encontrarse dispersas en la disolución, pudiéndose considerar un comportamiento ideal sin apenas interacciones entre ambas, la cantidad adsorbida en ambos tipos de sitios es prácticamente la misma. Al aumentar la concentración, la adsorción responsable de un comportamiento reversible, debido principalmente a interacciones hidrofóbicas, aumenta, indicando una menor disponibilidad de sitios de naturaleza electrostática que entrarían a formar parte de interacciones quitina-quitina. La validez de este razonamiento vendrá determinado por los efectos que ejerzan la temperatura y salinidad en el proceso global de adsorción y de desorción.

IV.C.2.- EFEECTO DE LA TEMPERATURA

La Tabla XXIX presenta los valores de los coeficientes de partición reversible y resistente determinados de acuerdo con el modelo anteriormente descrito para los datos de adsorción y de desorción de 1 g l^{-1} de quitina a las temperaturas de 5, 22 y 45°C .

La Figura 70 representa los datos de la Tabla XXIX en función de la inversa de la temperatura absoluta. Como puede observarse, un aumento de la temperatura produce un ligero aumento en el coeficiente de partición de la componente reversible, con lo que obtendríamos para la entalpía del proceso de adsorción reversible de dieldrín un valor endotérmico de $1.385 \pm 0.316 \text{ Kcal mol}^{-1}$. Por otra parte, el aumento de la temperatura de la disolución produce una disminución importante en el coeficiente de partición de la componente resistente indicando que, a altas temperaturas se debilitan las fuerzas de atracción electrostáticas entre la quitina y el dieldrín favoreciendo su desorción y convirtiendo el proceso en reversible.

IV.C.3.- EFEECTO DE LA SALINIDAD

Los datos de los coeficientes de partición de adsorción y de desorción a diferentes salinidades recogidos en la Tabla XXII de la Sección III.B.5 muestran que, aunque no existe un efecto aparente en el coeficiente de partición de la adsorción, ya que permanece constante en el rango estudiado, sí que actúa sobre el mismo al variar el correspondiente coeficiente de partición del proceso de desorción. Esto queda demostrado en los resultados obtenidos de

Tabla XXIX. Coeficientes de partición para la adsorción y desorción y coeficientes de partición para el modelo de dos componentes reversible-resistente para la adsorción de dieldrín a la quitina en agua de mar a diferentes temperaturas.

TEMP. °C	K_a (l g ⁻¹)	K_d (l g ⁻¹)	K_o (l g ⁻¹)	K_o^* (l g ⁻¹)	K_x (l g ⁻¹)	K_x^* (l g ⁻¹)
5	1.82±0.08	3.01±0.08	1.09±0.02	0.99±0.04	0.82±0.04	0.83±0.02
22	1.58±0.05	2.14±0.04	0.48±0.03	0.56±0.06	0.96±0.04	0.81±0.01
45	1.05±0.04	1.34±0.06	0.29±0.03	0.24±0.04	1.02±0.03	1.01±0.06

* Valores teóricos para K_o y K_x calculados utilizando las Ec. (56) y Ec. (61), respectivamente.

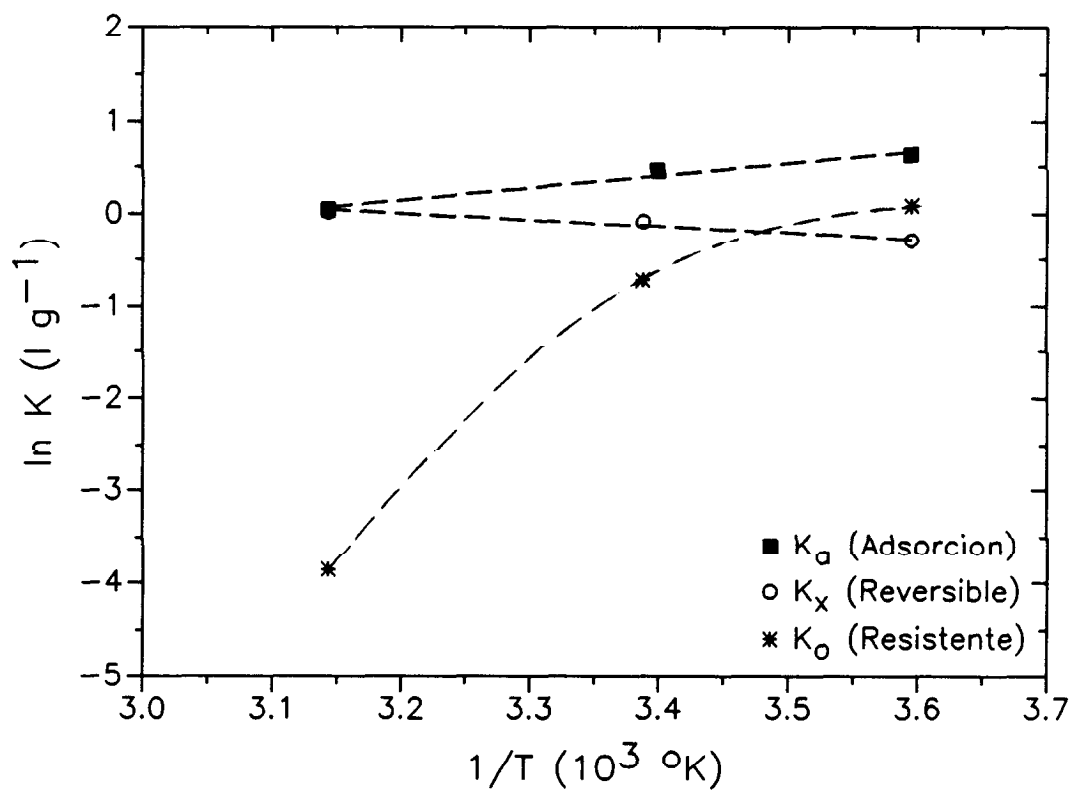


Figura 70.- Dependencia de los coeficientes de partición de las componentes reversibles y resistente con la temperatura de la disolución de agua de mar para la adsorción de dieldrín con 1 g l⁻¹ de quitina.

la aplicación del modelo a los datos de adsorción y de desorción simple del dieldrín a 1 g l^{-1} de quitina a tres salinidades distintas. Los valores de los coeficientes de partición para las componentes reversibles y resistentes junto con los valores de los coeficientes de partición para la adsorción y para la desorción, se muestran en la Tabla XXX y se representan frente a \sqrt{S} en la Figura 71. Como se observa, la salinidad afecta de igual forma y en sentido contrario a ambos coeficientes de partición reversible y resistente (pendiente negativa y positiva de 0.318 ± 0.024). Dada la asimetría de la molécula de dieldrín, lo que origina un momento dipolar propio en la misma (Boucher y Lee, 1972), independientemente de la salinidad del medio, estos datos confirman la hipótesis anterior de la existencia de distintas interacciones con las partículas heterogéneas de la quitina que entran a formar parte en el proceso global y la afinidad del dieldrín por los mismos. A altas salinidades se favorece la formación de sitios de naturaleza electrostática en la quitina debido a la adsorción o a la formación de puentes de coordinación implicando a iones de la disolución, por lo que el dieldrín se reparte entre ambos lugares. Conforme disminuye la salinidad, desaparecen los sitios neutros y de carga positiva, con lo que el dieldrín se adsorbe preferentemente en sitios o volúmenes en los que predominan las interacciones de naturaleza hidrofóbica. A bajas salinidades, todo el pesticida se distribuye reversiblemente a través de interacciones hidrofóbicas sobre la superficie de la quitina. Por consiguiente, mientras en el agua de mar el dieldrín queda retenido en la quitina, en las proximidades de afluentes y estuarios se produce una liberación de ese pesticida adsorbido pudiendo entrar a formar parte de la cadena trófica marina. En el proceso inverso de transporte del pesticida desde ríos al agua de mar, la mayor retención del pesticida adsorbido en las aguas oceánicas impedirá su paso hacia otros niveles de la cadena trófica, salvo que la quitina esté constituyendo el exoesqueleto o sea alimento de organismos marinos.

Tabla XXX. Coeficientes de partición para la adsorción y desorción y coeficientes de partición para el modelo de dos componentes reversible-resistente para la adsorción de dieldrín a la quitina en agua de mar a diferentes salinidades.

SAL. ‰	K_a (l g ⁻¹)	K_d (l g ⁻¹)	K_o (l g ⁻¹)	K_o^* (l g ⁻¹)	K_x (l g ⁻¹)	K_x^* (l g ⁻¹)
15.34	1.60±0.05	1.60±0.05	0.01±0.05	0.00±0.02	1.55±0.03	1.60±0.04
25.56	1.56±0.06	1.90±0.05	0.19±0.03	0.39±0.03	1.30±0.10	1.16±0.06
36.52	1.58±0.05	2.14±0.04	0.48±0.03	0.56±0.05	1.02±0.03	1.01±0.03

* Valores teóricos para K_o y K_x calculados utilizando las Ec. (56) y Ec. (61), respectivamente.

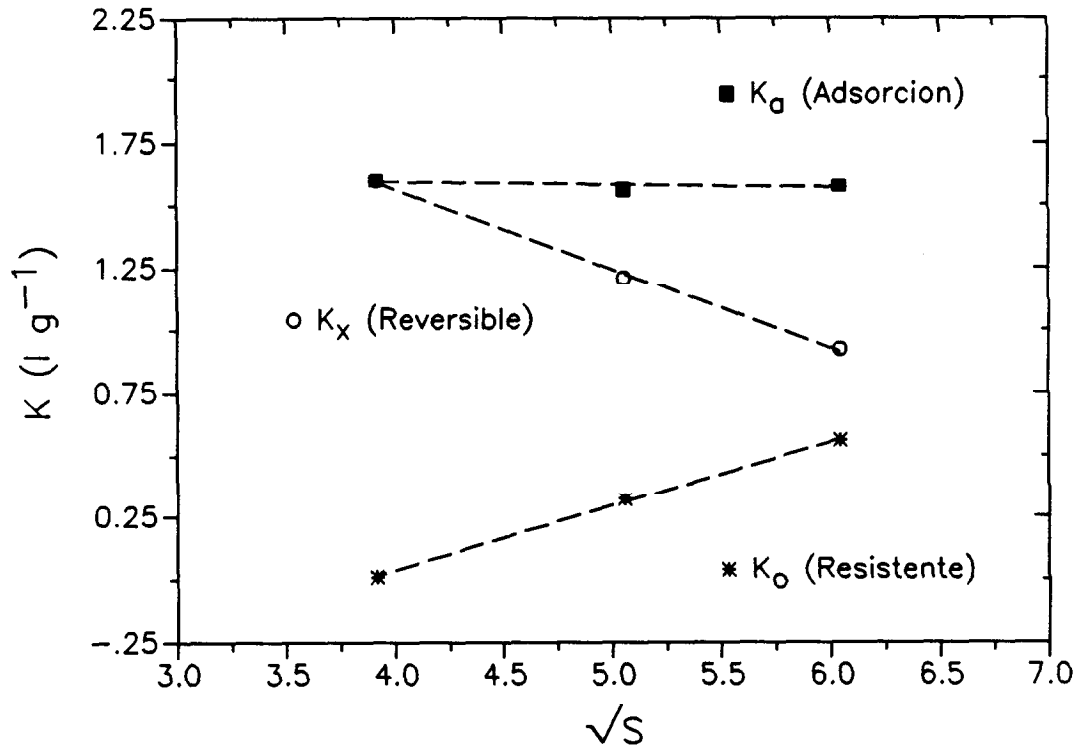


Figura 71.- Variación de los coeficientes de partición de la adsorción del dieldrín en quitina y de las componentes reversibles y resistente con la salinidad del medio.

IV.D.- COMPONENTES REVERSIBLES Y RESISTENTES PARA LA ADSORCION-DESORCION DE ENDRIN

IV.D.1.- EFECTO DE LA CONCENTRACION

La Figura 72 muestra la representación gráfica de las componentes reversibles y resistentes en función de las concentraciones en fase acuosa de endrín en los experimentos de adsorción y de desorción para 1 g l^{-1} de quitina. El cálculo de los correspondientes valores para dichas componentes se ha realizado a través del análisis de los datos de adsorción y de desorción simple mostrados en la Figura 38 de la sección III.C.2 de acuerdo con las ecuaciones (40), (41) y (48). Como se muestra aquí para el caso de 1 g l^{-1} de quitina, los datos de las componentes reversibles para la adsorción y desorción conforman una única isoterma lineal característica de cualquier proceso reversible con pendiente K_x . Igualmente, los datos de la componente resistente presentan una dependencia lineal respecto a la concentración acuosa en el proceso de adsorción, $C_{w,a}$, definida a través del coeficiente de partición de la componente resistente, K_o . A partir del análisis de regresión de los datos obtenidos para las componentes reversibles y resistentes a las distintas concentraciones de quitina estudiadas, se obtienen los valores de los coeficientes de partición junto con sus desviaciones estándares mostradas en la Tabla XXXI. La aplicación de las ecuaciones (56) y (61) para la determinación teórica de los coeficientes de partición reversible y resistente a partir de los valores de los coeficientes de partición de la adsorción y la desorción simple que aparecen recogidos en esta misma Tabla, confirma la validez del modelo de dos componentes consecuencia principalmente de la linealidad observada, tanto en las isotermas de adsorción, de desorción simple como en los primeros estadios de las desorciones consecutivas. Estos datos aparecen representados conjuntamente en la Figura 73 en función de la masa de quitina expresada en g l^{-1} . Como se observa, el comportamiento mostrado por

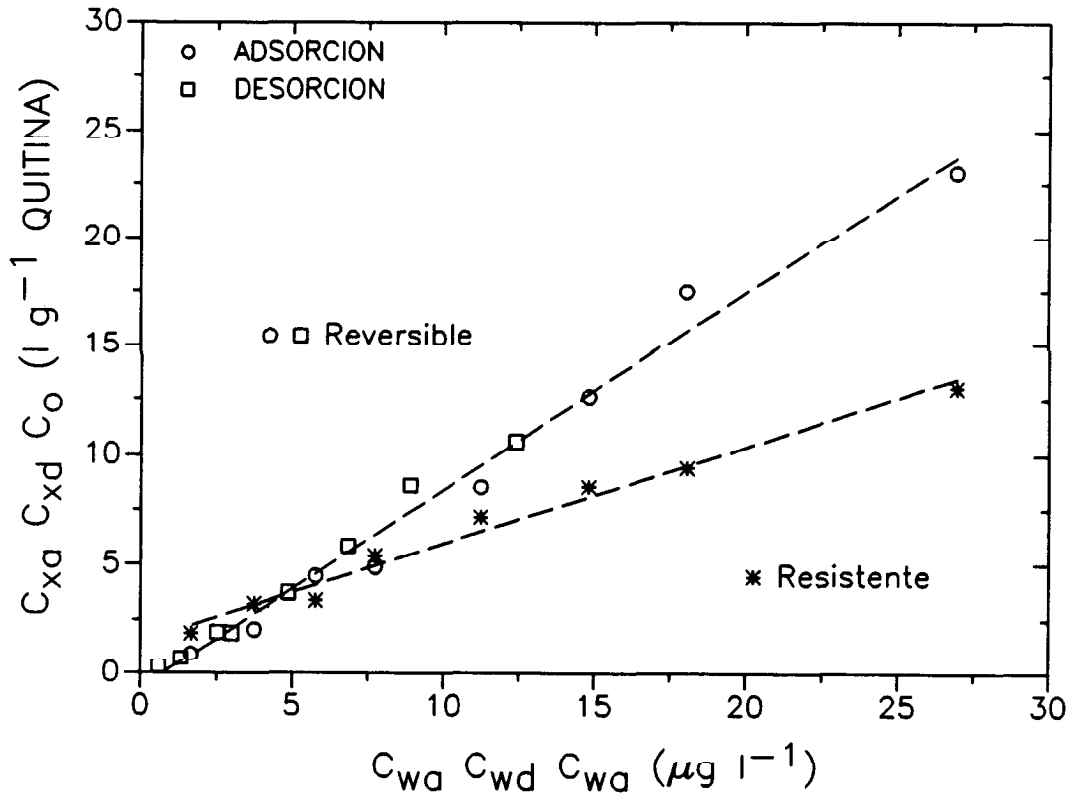


Figura 72.- Isothermas lineales para las componentes reversibles y resistente para la adsorción de endrín en 1 g l^{-1} de quitina en agua de mar

Tabla XXXI. Coeficientes de partición para la adsorción y desorción y coeficientes de partición para el modelo de dos componentes reversible-resistente para la adsorción de endrín a la quitina en agua de mar (temperatura 22°C, salinidad 36.52‰)

[QUITINA] g l ⁻¹	K _a (l g ⁻¹)	K _d (l g ⁻¹)	K _o (l g ⁻¹)	K _o * (l g ⁻¹)	K _x (l g ⁻¹)	K _x * (l g ⁻¹)
0.5	1.39±0.06	3.20±0.24	0.67±0.04	0.66±0.06	0.73±0.02	0.73±0.04
1	1.37±0.04	1.84±0.04	0.44±0.02	0.44±0.02	0.94±0.05	0.94±0.04
4	1.33±0.03	1.46±0.03	0.23±0.03	0.31±0.03	1.01±0.03	1.08±0.02
6.25	1.31±0.03	1.26±0.03	0.02±0.04	0.00±0.02	1.23±0.02	1.31±0.03
8	1.30±0.05	1.31±0.07	0.08±0.02	0.07±0.02	1.20±0.04	1.20±0.05

* Valores teóricos para K_o y K_x calculados utilizando las Ec. (56) y Ec. (61), respectivamente.

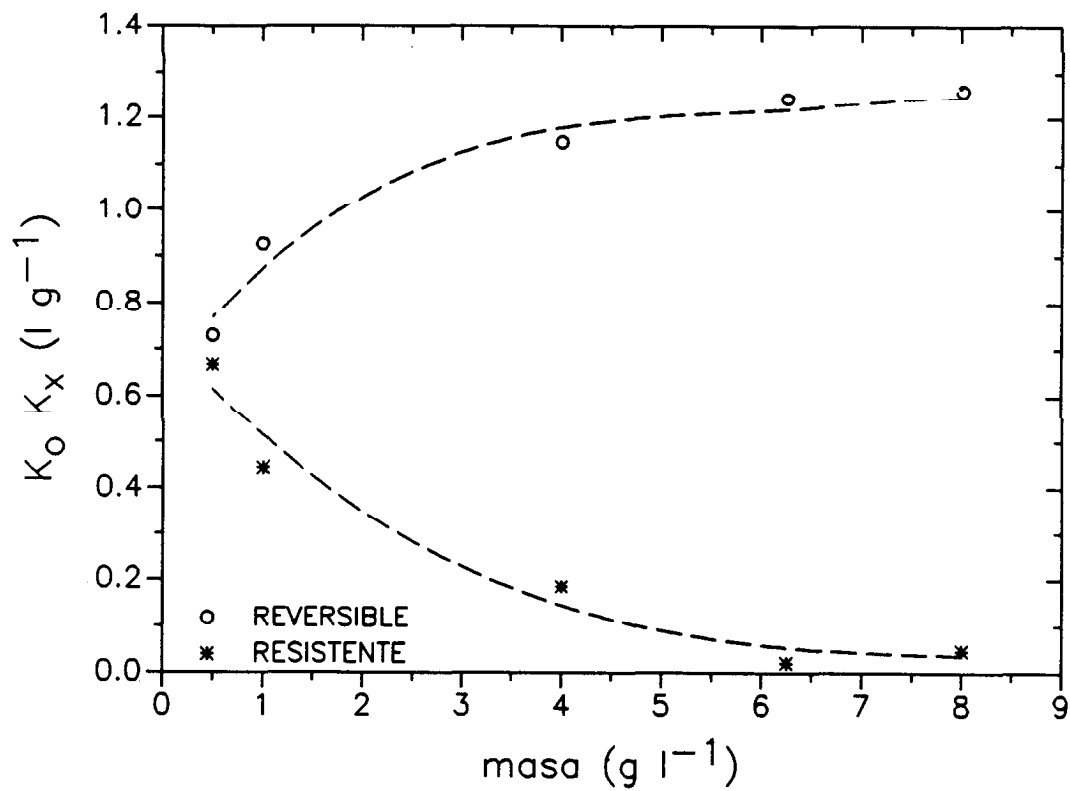


Figura 73.- Variación de los coeficientes de partición para la adsorción de endrín y de las componentes reversibles y resistentes con la concentración de quitina en disoluciones de agua de mar, $S = 36.52\%$.

el endrín es similar al seguido por el dieldrín si bien el coeficiente de partición para el proceso de adsorción es ligeramente inferior. Observamos que, a altas concentraciones, ambas componentes tienden a un valor límite. El coeficiente de partición de la componente resistente tiende a cero, indicando que el proceso se convierte en reversible, mientras que los coeficientes de partición de las componentes reversibles tienden a un valor límite superior, aquí nombrado como K_x^∞ , que se hace independiente de la concentración de quitina a altas concentraciones. A bajas concentraciones de quitina, el comportamiento respecto a ambas componentes es prácticamente simétrico.

El valor obtenido para el coeficiente de partición para la componente reversible límite resulta $K_x^\infty = 1.307 \pm 0.029 \text{ l g}^{-1}$. La dependencia inversa mostrada entre el coeficiente de partición de la componente resistente, K_o , y la masa de quitina, Figura 74, da para el coeficiente de distribución adimensional ν_o un valor de 0.3378 ± 0.0416 . Dada la simetría de la dependencia de los coeficientes de partición con la masa, es obvia la expresión para la componente reversible,

$$K_x = K_x^\infty - \nu_o m^{-1} \quad (76)$$

confirmada a través del análisis regresional de los datos obtenidos.

Por consiguiente, la descripción del comportamiento del endrín a través de componentes reversibles y resistentes se reduce a la determinación de dos parámetros: el coeficiente de distribución adimensional ν_o , y el coeficiente de partición límite de la componente reversible, K_x^∞ . La obtención de los coeficientes de partición K_a y K_d en función de la concentración en base a estos dos parámetros, se realiza a través de las ecuaciones

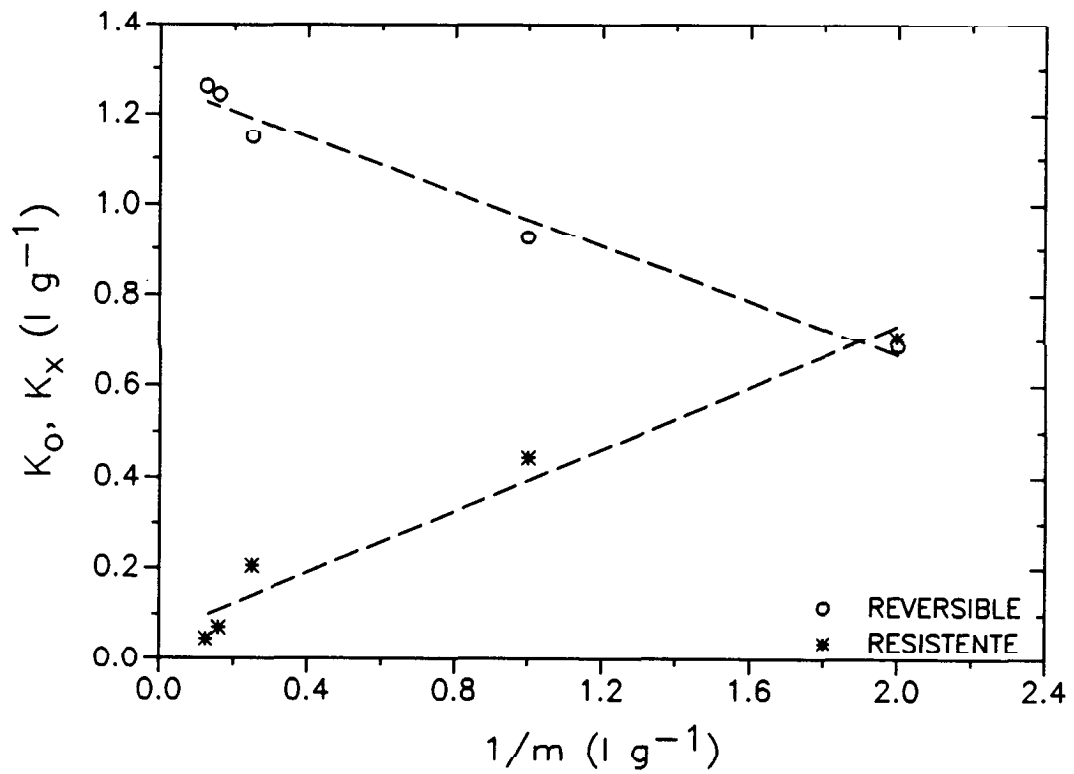


Figura 74.- Dependencia lineal de los coeficientes de partición de las componentes reversibles y resistentes del endrín con la inversa de la concentración de quitina en la disolución de agua de mar de $S = 36.52\%$.

$$K_a = K_o + K_x = K_x^\infty \quad (77)$$

$$K_d = K_x^\infty + \frac{v_o}{m (m K_x^\infty - v_o)} \quad (78)$$

El coeficiente de partición para la adsorción es único de acuerdo con la expresión (77), mientras que el coeficiente de partición de la desorción será superior al de adsorción siempre y cuando el segundo sumando de la ecuación (78) no sea despreciable. A altas concentraciones de quitina, este segundo sumando, que se corresponde con el índice de irreversibilidad del proceso, considerado como la diferencia entre los valores de K_d y K_a , tiende a cero y el proceso se hace reversible. Valores algo superiores a 4 g l^{-1} para m son suficientes para que el comportamiento de los procesos de adsorción y de desorción vengan descritos por un único coeficiente de partición igual a K_x^∞ .

De igual forma que se comentaba para el caso del dieldrín, el comportamiento del endrín en disoluciones de agua de mar en presencia de quitina indica que la distribución de este pesticida en la quitina viene determinado por varios mecanismos que se ven afectados, entre otras causas, por la concentración de quitina. En base al comportamiento mostrado, a bajas concentraciones de quitina, en las que las interacciones quitina-quitina pueden considerarse prácticamente despreciables, el endrín se reparte entre sitios de naturaleza hidrofóbica y sitios de naturaleza electrostática generados bajo las condiciones de fuerza iónica y pH del agua de mar. No obstante, dado el carácter menos polar del endrín frente al del dieldrín, es de esperar una mayor distribución en sitios de naturaleza hidrofóbica que en los electrostáticos. Por otra parte, las interacciones partícula-partícula aparecen así, responsables de la disminución en la disponibilidad de sitios de naturaleza electrostática sobre los que se pueda adsorber el endrín. La pequeña componente resistente observada a altas concentraciones de quitina puede ser debida a moléculas de endrín que son retenidas en huecos de la estructura heterogénea y que pueden o no ser desorbidas en el transcurso de desorciones consecutivas. Así, estudios realizados a través de la evaporización del adsorbato

previamente adsorbido, han mostrado que no todo el pesticida se puede desprender del adsorbente (Karickhoff, 1981).

IV.D.2.- EFEECTO DE LA TEMPERATURA

Cuando se aplica el modelo de dos componentes a las isotermas de adsorción y desorción del endrín realizadas a las temperaturas de disolución de 5, 22 y 45°C, se obtienen líneas rectas que relacionan la dependencia de las concentraciones de las componentes reversibles para la adsorción y la desorción con la concentración en disolución de endrín en los experimentos de adsorción y de desorción y la concentración de la componente resistente con la concentración en fase acuosa en los experimentos de adsorción, de acuerdo con las bases de aplicación del modelo. Las pendientes de tales dependencias se corresponden con los coeficientes de partición para cada componente a la temperatura del experimento y que se muestran en la Tabla XXXII y en la Figura 75, donde hemos representado el $\ln K$ vs $1/T$, de acuerdo con la ecuación de Clausius-Clapeyron. La aplicación de esta ecuación para los datos de adsorción reversible da como valor para la entalpía del proceso de partición un valor de 2.5914 ± 0.203 Kcal mol⁻¹. Por su parte, un aumento en la temperatura da lugar a una disminución importante en la partición del endrín que tiene lugar en sitios que resisten el proceso de desorción. El aumento de temperatura puede afectar la cinética de desorción de pesticidas fuertemente retenidos en huecos y poros de la quitina, influyendo en la estabilidad de los agregados y disminuyendo la fuerza de atracción entre el soluto y los grupos superficiales de la quitina, favoreciendo, de esta manera, la desorción.

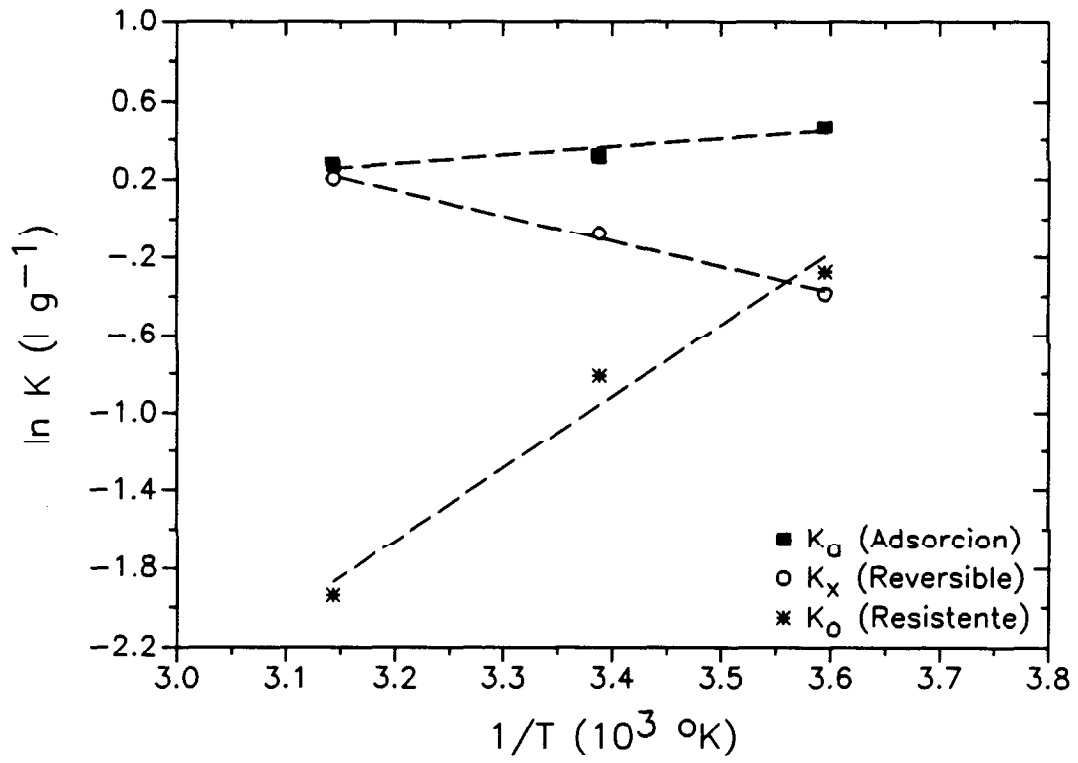


Figura 75.- Variación de los coeficientes de partición para la adsorción y coeficientes reversibles y resistentes del endrín con la temperatura de la disolución de agua de mar según la ecuación de Clausius-Clapeyron (Ec. 21)

Tabla XXXII. Coeficientes de partición para la adsorción y desorción y coeficientes de partición para el modelo de dos componentes reversible-resistente para la adsorción de endrín a la quitina en agua de mar a diferentes temperaturas.

TEMP. °C	K_a (l g ⁻¹)	K_d (l g ⁻¹)	K_o (l g ⁻¹)	K_o^* (l g ⁻¹)	K_x (l g ⁻¹)	K_x^* (l g ⁻¹)
5	1.60±0.11	2.56±0.38	0.76±0.14	0.78±0.04	0.68±0.02	0.82±0.03
22	1.37±0.04	1.84±0.05	0.44±0.02	0.44±0.05	0.96±0.03	0.93±0.02
45	1.32±0.06	1.56±0.09	0.24±0.03	0.26±0.04	1.13±0.01	1.06±0.07

* Valores teóricos para K_o y K_x calculados utilizando las Ec. (56) y Ec. (61), respectivamente.

IV.D.3.- EFEECTO DE LA SALINIDAD

El efecto de la salinidad en la adsorción de endrín (Figura 46) mostraba una disminución en la cantidad adsorbida de pesticida al disminuir la salinidad, al tiempo que el proceso tendía a la irreversibilidad. Cuando se aplica el modelo de dos componentes a los datos de adsorción y de desorción simple a las salinidades de 5‰, 15‰, 25‰ y 36‰, los valores para los coeficientes de partición para las componentes reversibles y resistentes obtenidos para cada salinidad se muestran en la Tabla XXXIII y Figura 76. En todos los casos, la dependencia entre las concentraciones es lineal, describiendo un único valor los datos de las componentes reversibles para la adsorción y la desorción. La relación lineal entre el $\log K_o$ y \sqrt{S} con una pendiente positiva de 0.1008 ± 0.0041 muestra que un aumento en la salinidad al pasar el endrín de un agua natural al océano produce un aumento en la cantidad de endrín adsorbido sobre sitios responsables de atracciones que retienen fuertemente al endrín en la quitina y que serán de naturaleza electrostática (culómbica). Este aumento del coeficiente de partición de la componente resistente refleja la neutralización y desarrollo de sitios de carga positiva en la superficie de la quitina como consecuencia de la adsorción de iones metálicos procedentes de la disolución de agua de mar en concordancia con la dependencia del coeficiente de adsorción con el pH de la disolución de agua de mar. Por su parte, el coeficiente de partición de la componente reversible permanece prácticamente constante en el rango de salinidades estudiado, indicando que el aumento observado en el coeficiente de partición de adsorción K_a es consecuencia de la existencia de interacciones electrostáticas endrín-quitina favorecidas en medios de alta fuerza iónica y bajo contenido en quitina, junto con las interacciones hidrofóbicas características de estos compuestos orgánicos. A altas salinidades se van a ver modificadas las propiedades superficiales tanto de la quitina como las de las moléculas de endrín, favoreciendo la adsorción de un mayor número de moléculas de endrín a través de interacciones electrostáticas.

Tabla XXXIII. Coeficientes de partición para la adsorción y desorción y coeficientes de partición para el modelo de dos componentes reversible-resistente para la adsorción de endrín a la quitina en agua de mar a diferentes salinidades.

SAL. ‰	K_a (l g ⁻¹)	K_d (l g ⁻¹)	K_o (l g ⁻¹)	K_o^* (l g ⁻¹)	K_x (l g ⁻¹)	K_x^* (l g ⁻¹)
5.11	0.93 ± 0.01	1.07 ± 0.04	0.16 ± 0.02	0.11 ± 0.03	0.73 ± 0.03	0.82 ± 0.02
15.34	0.99 ± 0.09	1.30 ± 0.04	0.30 ± 0.01	0.23 ± 0.02	0.67 ± 0.02	0.76 ± 0.01
25.56	1.14 ± 0.05	1.52 ± 0.04	0.34 ± 0.02	0.32 ± 0.02	0.75 ± 0.02	0.82 ± 0.03
36.52	1.37 ± 0.04	1.84 ± 0.05	0.47 ± 0.02	0.44 ± 0.04	1.01 ± 0.04	0.93 ± 0.02

* Valores teóricos para K_o y K_x calculados utilizando las Ec. (56) y Ec. (61), respectivamente.

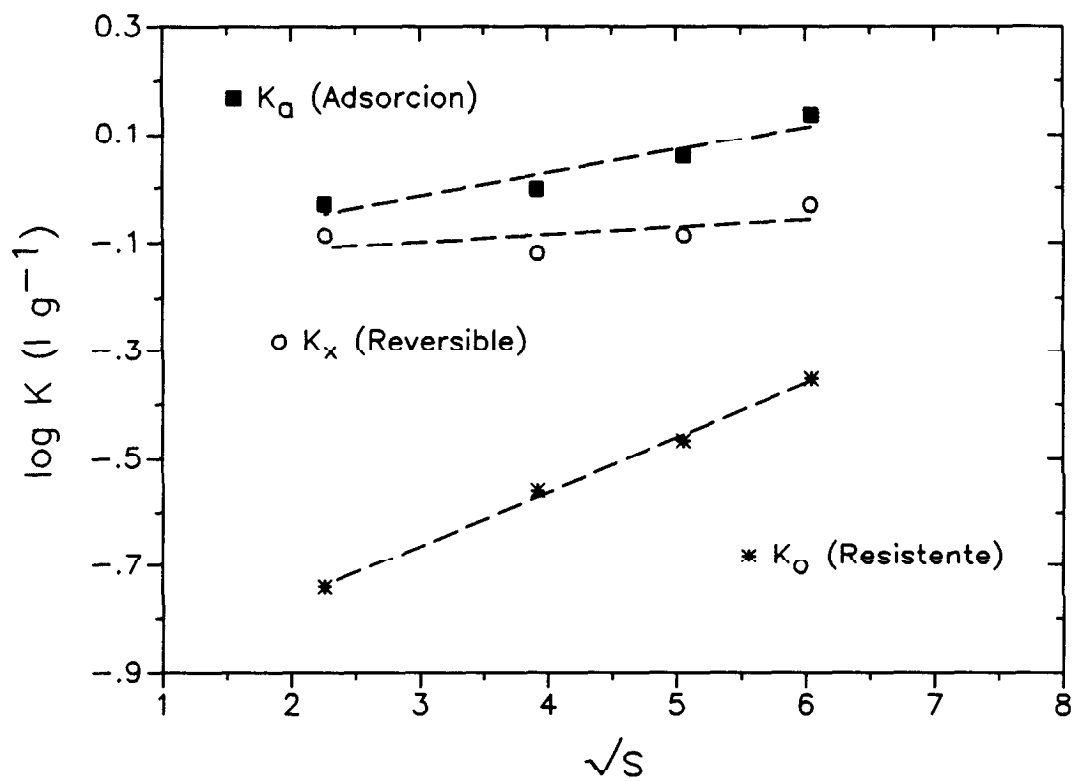


Figura 76.- Variación de los coeficientes de partición para la adsorción de endrín y para las componentes reversibles y resistentes adsorbido en 1 g l^{-1} de quitina en función de la fuerza iónica del medio

V.- CONCLUSIONES

V.- CONCLUSIONES

La realización de este trabajo ha conducido a un cierto número de resultados que pueden resumirse en las siguientes conclusiones:

1.- Se ha puesto de manifiesto la capacidad adsorbente del polímero orgánico natural quitina, ampliamente presente en el medio marino, hacia los pesticidas organoclorados, lindano, dieldrín, endrín y heptaclor epóxido. Sus concentraciones son inferiores en cada caso, al 50% de la solubilidad máxima en agua. El orden respecto a la capacidad de adsorción resulta ser : dieldrín > endrín > heptaclor epóxido > lindano.

2.- Se han caracterizado las propiedades ácido-base de la quitina estableciendo dos constantes de disociación con valores de $pK_{a1} = 4.40 \pm 0.23$ y $pK_{a2} = 6.45 \pm 0.25$ correspondientes con los equilibrios de desprotonación de la amida primaria. El valor del pH_{PZC} es de 5.38 ± 0.20 . La capacidad de intercambio catiónico de los grupos superficiales de la quitina es de 2.34 ± 0.30 eq Kg⁻¹. El área superficial específica determinada por el método B.E.T., utilizando kriptón como adsorbato, es de 0.5 ± 0.03 m² g⁻¹ para la quitina sin tamizar, no observándose diferencias apreciables al utilizar las diversas fracciones de la misma.

3.- Los estudios realizados para determinar la velocidad con la que se aproxima al equilibrio el proceso de adsorción y la posterior desorción de la quitina previamente contaminada, han puesto de manifiesto que el proceso de partición para los pesticidas lindano, dieldrín y heptaclor epóxido se produce de forma rápida y que periodos de equilibración, tanto para la adsorción como para la desorción, superiores a 5 horas son suficientes para que éste se alcance. No obstante, y dado que los pesticidas estudiados no se degradan con facilidad, se considera idóneo un periodo de 24 horas. Para el caso del endrín, la cinética de ambos procesos muestra claramente una aproximación al equilibrio en dos

etapas: una rápida, en la que se produce la adsorción de una fracción X_1 del pesticida en la quitina y otra mucho más lenta en la que se produce la adsorción de la fracción restante.

Haciendo uso de un modelo cinético que tiene en cuenta estas dos etapas, el valor de la constante de velocidad de primer orden para el movimiento del pesticida desde y hacia los sitios menos accesibles de la quitina es de $0.081 \pm 0.01 \text{ h}^{-1}$, y el valor de la fracción X_1 igual a $46 \pm 4\%$. De esta forma, en los primeros minutos de contacto se produce la adsorción de aproximadamente un 45% de la concentración total de endrín adsorbido por la quitina. La fracción restante requiere un tiempo de 15 a 20 horas, por lo que para asegurar el equilibrio se hace necesario un periodo de tiempo de al menos unas 30 horas.

4.- A partir de las isothermas de adsorción y de desorción se ha determinado la dependencia de los coeficientes de partición de los pesticidas estudiados con la concentración de quitina en agua de mar con una salinidad constante del 36.5 ‰, pH 8.2 y a una temperatura de 22°C. Para el lindano se encuentra que la isoterma que mejor describe el proceso en el rango de concentraciones estudiados es la de Freundlich. Dada la heterogeneidad de la superficie de la quitina, las isothermas de adsorción se ajustaron también a la isoterma de dos sitios de Langmuir. Para concentraciones iniciales de lindano inferiores a $450 \mu\text{g l}^{-1}$ y para todo el rango de concentraciones estudiado para el dieldrín, endrín y heptaclor epóxido, el proceso de adsorción y el de desorción vienen descritos por una isoterma lineal.

5.- Los coeficientes de partición para los cuatro pesticidas estudiados muestran comportamientos diferentes cuando los experimentos se realizan a distintas concentraciones de quitina.

- En el lindano, los coeficientes de partición para el proceso de adsorción y el de desorción varían inversamente con la concentración de quitina y sólo a altas concentraciones

de adsorbente, el proceso es reversible.

- En el caso del dieldrín y el endrín, el coeficiente de partición para el proceso de adsorción es constante, mientras que el coeficiente de partición para la desorción varía inversamente con la concentración, convirtiéndose el proceso en reversible al aumentar la concentración de quitina por encima de 6.25 g l^{-1} .

- Para el heptaclor epóxido, los coeficientes de partición son únicos tanto para el proceso de adsorción como para el de desorción, independientemente de la concentración de quitina.

Este comportamiento diferente pone de manifiesto la importancia de la estructura, hidrofobicidad, solubilidad y polaridad de los pesticidas estudiados en el proceso de adsorción y de desorción. Asimismo, es clara la importancia de las interacciones quitina-quitina, que pueden disminuir el número de sitios potenciales de adsorción, alterando los coeficientes de partición en base a la concentración de partículas presentes. Sobre esta base podemos indicar que asumir un comportamiento completamente reversible e independiente de la concentración de materia orgánica particulada en el medio marino, significaría sobreestimar la cantidad de compuesto químico disuelto en la columna de agua.

6.- Para profundizar en la interpretación de los datos obtenidos y su relación con el grado de reversibilidad del proceso, se han estudiado los efectos que sobre los coeficientes de partición produce la variación de las propiedades fisico-químicas del medio, temperatura, pH y salinidad.

- Para el caso de los pesticidas lindano, dieldrín y endrín que presentan a una temperatura de 22°C un comportamiento irreversible a bajas concentraciones de quitina, un aumento en la temperatura disminuye el coeficiente de partición tanto para la adsorción como

para la desorción, al tiempo que el proceso se convierte en reversible. Este comportamiento se explica en base al debilitamiento de las interacciones pesticida-quitina y a la mayor dispersión de las partículas a altas temperaturas. En el heptaclor epóxido el efecto es mínimo como cabía esperar para procesos en los que sólo intervienen interacciones hidrofóbicas con las partículas.

- En todos los casos se observa que la disminución del pH de la disolución de agua de mar más allá del pH_{PZC} de la quitina produce un aumento de su capacidad adsorbente en el orden dieldrín > endrín > lindano > heptaclor epóxido, como consecuencia de la neutralización y desarrollo de cargas positivas en la superficie de la quitina sobre las que pueden interaccionar de manera electrostática los pesticidas en la disolución, dependiendo de su mayor o menor carácter polar.

- Los datos para el lindano, dieldrín y endrín muestran que la disminución en la salinidad o contenido iónico en la disolución produce una disminución de la capacidad adsorbente, al tiempo que a bajas salinidades el proceso se convierte en reversible. La alta fuerza iónica del agua de mar modifica las propiedades heterogéneas superficiales de las partículas de quitina y las propiedades de los adsorbatos, ejerciendo un control considerable sobre la adsorción. En concordancia con los resultados de pH , la mayor adsorción puede ser debida a la neutralización por parte de iones de la disolución o a la formación de puentes de coordinación haciendo uso de los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} entre la superficie de la quitina y los pesticidas ligeramente polares.

En base a los efectos mostrados, a los estudios realizados utilizando quitina lavada y sin lavar y diferentes fracciones de quitina, podemos concluir que la irreversibilidad mostrada es real, no atribuible exclusivamente a errores experimentales, sino consecuencia de las propiedades de la disolución y de cada uno de los pesticidas considerados.

7.- Se presenta un modelo capaz de analizar el comportamiento no singular y el efecto de la concentración de partículas en el proceso de adsorción y de desorción de COH definiendo componentes reversibles, que se adsorben y se desorben reversiblemente, y componentes resistentes, que soportan la desorción en los primeros ciclos de desorciones consecutivas. El modelo permite determinar los coeficientes de partición de las componentes reversibles y resistentes a partir de los valores de los coeficientes de partición para la adsorción y la desorción simple, siempre y cuando las isothermas de adsorción, de desorción simple y de desorciones consecutivas sean lineales en el rango de concentraciones estudiado.

8.- La aplicación del modelo de dos componentes a los estudios de adsorción y de desorción de lindano a diferentes concentraciones de quitina, temperatura y salinidad muestra que los coeficientes de partición para las componentes reversibles son únicos e independientes de cada una de estas tres variables, característicos de interacciones de tipo hidrofóbico, mientras que es la componente resistente la que se ve afectada por estas propiedades. La dependencia con la salinidad pone de manifiesto que la componente resistente da cuenta de las interacciones electrostáticas y que son éstas las que se ven implicadas en interacciones pesticida-partícula a altas concentraciones de quitina como se observa en la relación inversa encontrada para el coeficiente de partición de la componente resistente y la masa de quitina.

9.- La dependencia de los coeficientes de partición de las componentes reversibles y resistentes con la concentración de quitina, temperatura y salinidad para el caso del dieldrín pone de manifiesto su mayor carácter polar y su mayor afinidad por la superficie de la quitina. La componente resistente muestra una dependencia inversa con la concentración de quitina y disminuye al aumentar la temperatura y al disminuir la salinidad al verse implicadas interacciones de naturaleza electrostática entre los grupos superficiales de la quitina y la molécula asimétrica del dieldrín. La componente reversible, por su parte, aumenta al aumentar la concentración de quitina y al disminuir la salinidad para una misma

concentración de quitina, lo que indica que dada la propia conformación asimétrica de la molécula y sus características hidrofóbicas, el dieldrín presenta una misma afinidad por los sitios de naturaleza electrostática e hidrofóbica, siendo las propiedades del medio las que condicionan el que se adsorba de una forma o de otra.

10.- La aplicación del modelo de dos componentes reversible y resistente para el caso del endrín a diferentes concentraciones de quitina muestra, para los coeficientes de partición de la componente resistente un comportamiento similar al del dieldrín. Pone de manifiesto la importancia de la fuerza iónica del medio que modifica las propiedades superficiales heterogéneas de la quitina favoreciendo interacciones electrostáticas o la formación de puentes de coordinación con la molécula menos polar de endrín. La disminución del coeficiente de partición para el proceso de adsorción al disminuir la salinidad es consecuencia de la disminución de la componente resistente al desaparecer sitios o volúmenes sobre los que se pueda adsorber electrostáticamente las moléculas de endrín. El que el coeficiente de partición de la componente reversible no siga el comportamiento mostrado por el dieldrín indica la importancia que sobre los mecanismos de adsorción ejerce la estructura y conformación estérica de la molécula de pesticida.

11.- Los diferentes estudios de adsorción y de desorción de pesticidas organoclorados en quitina realizados, teniendo en cuenta el efecto que produce la variación de las propiedades del medio, nos permite afirmar que no se puede generalizar en los estudios de dichos procesos, ya que las propiedades específicas de cada pesticida van a condicionar el que la adsorción pueda producirse de forma reversible e irreversible y que esta irreversibilidad a su vez, se vea alterada por las propiedades fisico-químicas del medio.

El análisis de todos los factores de dependencia que se han llevado a cabo, permite, entre otras predicciones establecer como conclusión que para el caso de pesticidas organoclorados, los procesos de adsorción sobre material tipo quitina se verán incrementadas

cuando el mecanismo de transferencia para dichos compuestos se verifica en el sentido de vía atmósfera, fluvial (fuerza iónica menor que la del agua de mar), aguas residuales, etc. hacia el medio marino. Esto, que desde el punto de vista medioambiental puede constituir una situación favorable en el sentido de que disminuirá la cantidad de pesticida disuelto en el medio, puede también ser desfavorable si consideramos que el pesticida puede adsorberse sobre el soporte orgánico que puede ser utilizado por organismos filtradores o detritívoros presentes en el medio, introduciéndose así en la cadena alimenticia, acumulándose y magnificándose a lo largo de la misma. Una consideración adicional permite suponer que dada la capacidad de adsorción que presenta la quitina por los pesticidas ciclodiénicos, este material puede mostrarse especialmente útil como sustrato idóneo en el tratamiento de aguas residuales para la eliminación de estos compuestos.

Los resultados experimentales obtenidos, así como la argumentación teórica utilizada en la discusión de los mismos, junto con la presentación de un modelo válido para explicar el proceso de adsorción y de desorción en base a distintos tipos de interacciones, suponen una contribución al conocimiento de los diferentes mecanismos de transporte de contaminantes, lo que permitirá resolver problemas de distribuciones de dichas especies en los distintos compartimentos ambientales del medio marino.

VI.- BIBLIOGRAFIA

VI.- BIBLIOGRAFIA

- Arena, G., Rizzarelli, E., Sammartano, S. y Rigano, C. (1978) A non-linear least-squares approach to the refinement of all parameters involved in acid-base titrations. *Talanta*, **26**, 1-4
- Bailey, G. W. y White, J. L. (1970) Factors influencing the adsorption, desorption and movement of pesticides in soil. In *Residue Review* (Ed. Gunther, F. A. y Gunther, J. D.), Vol. 32, pp 29-92
- Baker, J. E., Eisenreich, S. J., Johnson, T. C. y Halfman, B. M. (1985) Chlorinated hydrocarbons cycling in the benthic nepheloid layer of Lake Superior. *Environ. Sci. Technol.*, **19**, 854-861
- Baker, J. E., Capel, P. D. y Eisenreich, S. J. (1986) Influence of Colloids on sediment-water partition coefficients of polychlorobiphenyl congeners in natural waters. *Environ. Sci. Technol.*, **20**, 1136-1143
- Balistrieri, L. S. y Murray, J. W. (1982) The adsorption of Cu, Pb, Zn and Cd on goethite from major seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **46**, 1253-1265
- Black, (Ed.) (1965) *Methods of Soil Analysis*. American Society of Agronomy, Inc. Publishers, Madison
- Boesten, J. J. T. I. y Van Der Pas, L. J. T. (1988) Modeling adsorption/desorption kinetics of pesticides in a soil suspension. *Soil Sci.*, **146**, 221-231.
- Bopp, R. F., Simpson, H. J., Olsen, C. R. y Kostyk, N. (1981) Polychlorinated biphenyls in sediments of the tidal Hudson River, New York. *Environ. Sci. Technol.*, **15**, 210-216
- Boucher, F. R. y Lee, G. F. (1972) Adsorption of lindane and dieldrin pesticides on unconsolidated aquifer sands. *Environ. Sci. Technol.*, **6**, 538-543
- Boyer, J. N. y Kator, H. I. (1985) Method for measuring microbial degradation and mineralization of ¹⁴C-labeled chitin obtained from the blue crab, *Callinectes sapidus*. *Microb. Ecol.*, **11**, 185-192

- Briggs, G. G. (1981) Theoretical and experimental relationships between soil adsorption, octanol-water, partition coefficients, water solubilities, bioconcentration factors and the parachor. *J. Agric. Food Chem.*, **29**, 1050-1059
- Browman, M. G. y Chesters, G. (1975) The solid-water interface: transfer of organic pollutants across the solid-water interface. In *Fate of Pollutants in the Air and Water Environment, Part I* (Ed. Suffet, I. H.), pp 49-105. Wiley, New York
- Brownawell, B. J. (1986) *The role of Colloid Organic Matter in the Marine Geochemistry of PCBs*. Tesis Doctoral. Woods Hole Oceanographic Institution. Massachusetts Institute of Technology. Massachusetts
- Brownawell, B. J. y Farrington, J. W. (1985) Partitioning of PCBs in marine sediments. In *Marine and Estuarine Geochemistry* (Ed Sigleo, A. C. y Hattori, A.), pp 97-120. Lewis Publishers, New York
- Brownawell, B. J. y Farrington, J. W. (1986) Biogeochemistry of PCBs in interstitial waters of a coastal marine sediment. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **50**, 157-169
- Calvet, R., Tercé, M. y Arvieu, J. C. (1980 *b*) Adsorption des pesticides par les sols et leurs constituants. 1. Description du phénomène d'adsorption. *Ann. Agron.*, **31**, 33-62
- Calvet, R., Tercé, M. y Arvieu, J. C. (1980 *a*) Adsorption des pesticides par les sols et leurs constituants. 3. Caractéristiques générales de l'adsorption des pesticides. *Ann. Agron.*, **31**, 239-257
- Caron, G., Suffet, I. H. y Belton, T. (1985) Effect of dissolved organic carbon on the environmental distribution of nonpolar organic compounds. *Chemosphere*, **14**, 993-1000
- Chin, Y. P., Weber, W. J. Jr y Eadle, B. J. (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. (1985) Partition coefficients of organic compounds in lipid-water systems and correlations with fish bioconcentration factors. *Environ. Sci. Technol.*, **19**, 57-62

- Chiou, C. T. (1989) Theoretical considerations of the partition uptake of nonionic organic compounds by soil organic matter. In *Reactions and Movement of Organic Chemicals in Soils* (Ed. Sawhney, B. L. y Brown, K.), pp 1-29. Soil Science Society of America, Special Publication no. 22, Madison
- Chiou, C. T., Peters, L. J. y Freed, V. H. (1979) A physical concept of soil-water equilibria for nonionic organic compounds. *Science*, **206**, 831-832
- Chiou, C. T., Porter, P. E. y Schmedding, D. W. (1983) Partition equilibria of nonionic organic compounds between soil organic matter and water. *Environ. Sci. Technol.*, **17**, 227-231
- Chiou, C. T., Shoup, T. D. y Porter, P. E. (1985) Mechanistic roles of soil humus and minerals in the sorption of nonionic organic compounds from aqueous and organic solutions. *Org. Geochem.*, **8**, 9-14
- Chiou, C. T., Malcolm, R. L., Brinton, T. I. y Kile, D. E. (1986) Water solubility enhancement of some organic pollutants and pesticides by dissolved humic and fulvic acids. *Environ. Sci. Technol.*, **20**, 502-508
- Corwin, D. L. y Farmer, W. J. (1984) Nonsingle-valued adsorption-desorption of bromacil and diquat by freshwater sediments. *Environ. Sci. Technol.*, **18**, 507-514
- Crittenden, J. C. y Weber, W. J. (1978) Model for desing of multicomponent adsorption systems. *J. Environ. Engr. Div. ASCE*, 1175
- Davidson, J. M., Rao, P. S. C., Ou L. T., Wheeler, W. B. y Rothwell, D. F. (1980) *Adsorption, Movement and Biological Degradation of Large Concentrations of Selected Pesticides in Soils*. EPA-600/2-80-124
- Davar, P. y Whightman, J. P. (1981) Interaction of pesticides with chitosan. In *Adsorption from Aqueous Solutions* (Ed. Tewari, P. H.), pp. 163-177. Plenum Press, New York
- Dexter, R. N. y Pavlov, S. P. (1978) Distribution of stable organic molecules in the marine environment: physical-chemical aspects. Chlorinated hydrocarbons. *Mar. Chem.*, **7**, 67-84

- Di Toro, D. M. y Horzempa, L. M. (1982) Reversible and resistant components of PCB adsorption-desorption: isotherms. *Environ. Sci. Technol.*, **16**, 594-602
- Di Toro, D. M., Horzempa, L. M. y Casey, M. C. (1982) Adsorption and desorption of hexachlorobiphenyl. Manhattan College Technical Report, Bronx, New York. pp 1-217
- Di Toro, D. M., Horzempa, L. M., Casey, M. C. y Richardson, W. (1982) Reversible and resistant components of PCB adsorption-desorption: adsorption concentration effects. *J. Great Lakes Res.*, **8**, 336-349
- Dobbs, R. A., Wang, L. y Govind, R. (1989) Sorption of toxic organic compounds on wastewater solids: correlation with fundamental properties. *Environ. Sci. Technol.*, **23**, 1092-1097
- Eisenreich, S. J., Capel, P. D. y Looney, B. B. (1983) PCB dynamics in Lake Superior water. In *Physical Behaviour of PCBs in the Great Lakes* (Ed. Mackay, D., Patterson, S., Eisenreich, S. J. y Simmons, M. S.), pp 181-212. Ann Arbor Science. Ann Arbor, Michigan
- Elgar, K. E. (1983) Pesticide residues in water -an appraisal. In *International Union of Pure and Applied Chemistry. Pesticides Chemistry: Human welfare and the environment* (Ed. Miyamoto, J. y Kearney, P. C.), Vol. 4, pp 34. Pergamon Press, Oxford
- EPA (1980) *Manual of Analytical Methods for the Analysis of Pesticides in Human and Environmental Samples*. EPA-600/8-80-038. Research Triangle Park, NC
- Farrington, J. W. y Westall, J. (1986) Organic chemical pollutants in the oceans and groundwater: A review of fundamental chemical properties and biogeochemistry. In *Scientific Basis for the Role of the Oceans as a Waste Disposal Option* (Ed. Kullenberg, G.), pp 361-425. D. Reidal Publ. Co., New York
- Gasser, R. P. H. (1985) *An Introduction to Chemisorption and Catalysis by Metals*. Clarendon Press, Oxford
- Giles, C. H., Hassan, A. S. A., Laidlaw, M. y Subramanian, R. V. R. (1958) Organic and Inorganic acids adsorbed on chitin. *J. Soc. Dyers Colourists*, **74**, 647-751

- González-Dávila, M. y Millero, F. J. (1990) The adsorption of copper to chitin in seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54**, 761-768
- González-Dávila, M., Santana-Casiano, J. M. y Millero, F. J. (1990) The adsorption of Cd(II) and Pb(II) to chitin in seawater. *J. Colloid Interface Sci.*, **137**, 102-110
- Grathwohl, P. (1990) Influence 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**, 1687-1693
- Greenland, D. J. y Mott, C. J. B. (1978) Surface of soil particles. In *The Chemistry of Soil Constituents* (Ed. Greenland, D. L. y Hayes, M. H. B.), pp 321-354. Wiley, Chichester
- Gschwend, P. M. y Wu, S. (1985) On the constancy of sediment-water partition coefficients of hydrophobic organic pollutants. *Environ. Sci. Technol.*, **19**, 90-96
- Hackman, R. J. (1955) Chitin, a natural adsorbent. *Austr. J. Chem.*, **8**, 530-533
- Hamaker, J. W. y Thompson, J. M. (1972) Adsorption. In *Organic Chemicals in the Soil Environment* (Ed. Goring, C. M. y Hamaker, J.M.), Vol. I, pp 49-143. Dekker, New York
- Haque, R., Lindstrom, F. T, Freed, V. H. y Sexton, R. (1968) Kinetic study of the sorption of 2,4-D on some clays. *Environ. Sci. Technol.*, **2**, 207-210
- Hassett, J. P. y Anderson, M. A. (1982) Effects of dissolved organic matter on adsorption of hydrophobic organic compounds by river- and sewage-borne particles. *Water Res.*, **16**, 681-686
- Hiemenz, P. C. (1986) *Principles of Colloid and Surface Chemistry*. Dekker. New York
- Horzempa, L. M. y Di Toro, D. M. (1983) The extent of reversibility of polychlorinated biphenyl adsorption. *Water Res.*, **17**, 851-859
- Huang, J. C. y Liao, C. (1970) Adsorption of pesticides by clay minerals. *J. Sanit. Engr. Div., ASCE*, **96**, 1057-1078
- Huang, C. P. y Stumm, W. (1973) Specific adsorption of cations on hydrous γ - Al_2O_3 . *J. Colloid Interface Sci.*, **43**, 56-63

- Hutzler, N. J., Crittenden, J. C., Gierke, J. S. y Johnson, A. S. (1986) Transport of organic compounds with standard groundwater flow: experimental results. *Wat. Resour. Res.*, **22**, 285-295
- Israelachvili, J. N. (1985) *Intermolecular and Surface Chemistry*. Dekker, New York
- Jaffe, P. R. (1986) Modeling sorbing chemicals: considering the nonsingular adsorption/desorption isotherm. *J. Environ. Sci. Health*, **A21**, 55-69
- Kahn, S. V. y Schnitzer, M. (1971) The retention of hydrophobic compounds by humic acid. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **36**, 745-754
- Karickhoff, S. W. (1980) Sorption kinetics of hydrophobic pollutants in natural sediments. In *Contaminants and Sediments* (Ed. Baker, R. A.), Vol. 2, pp 193-205. Ann Arbor Science, Ann Arbor, Michigan
- Karickhoff, S. W. (1984) Organic pollutant sorption in aquatic systems. *J. Hydraul. Enging.*, **110**, 707-735
- Karickhoff, S. W., Brown, D. S. y Scott, T. A. (1979) Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. *Water Res.*, **13**, 241-248
- Kenaga, E. E. (1980) Correlation of bioconcentration factors of chemical in aquatic and terrestrial organisms with their physical and chemical properties. *Environ. Sci. Technol.*, **14**, 553-556
- Kenaga, E. E. y Goring, C. A. I. (1980) Relationship between water solubility, soil sorption, octanol-water partitioning and concentrations of chemicals in biota. *Aquatic Toxicology* (Ed. Eaton, J. G., Parrish, P. R. y Hendricks, A. C.), ASTM STP707, pp 78-115. American Society of Testing and Materials
- Kiselev, A. V. (1985) Non-specific and specific interactions of different electronic structures with solid surfaces. *Disc. Faraday. Soc.*, **40**, 205-231
- Lee, H. B., Chau, A. S. Y. y Kawahara, F. (1982) Organochlorine pesticides. In *Analysis of Pesticides in Water* (Chau, A. S. Y. y Afghan, B. K.), Vol. 2, pp 1-60. CRC Press, Florida

- Leistra, M. (1970) Distribution of 1,3-dichloropropene over the phases in soil. *J. Agric. Food. Chem.*, **18**, 1124-1126
- Leo, A., Hansch, C. y Elkins, D. (1971) Partition coefficients and their uses. *Chem. Rev.*, **71**, 525-554
- Lepri, L., Desideri, P. D. y Muzzarelli, R. A. A. (1977) *J. Chromatogr.*, **139**, 337
- London, F. (1930 a) Theory and system of molecular forces. *Z. Phys. Chem.*, **63**, 245
- London, F. (1930 b) Properties and applications of molecular forces. *Z. Phys. Chem.*, **B11**, 222-251
- Lord, K. A. (1948) DDT adsorbed on colloidal chitin. *Biochem. J.*, **43**, 72-75
- Lotse, E. G., Graetz, D. A., Chesters, G., Lee, G. B. y Newland, I. W. (1968) Lindane adsorption by lake sediments. *Environ. Sci. Technol.*, **2**, 353-357
- Mackay, D., Bobra, A., Shiu, W. Y. y Yalkowsky, S. H. (1980) Relationship between aqueous solubility and octanol-water partition coefficient. *Chemosphere*, **9**, 701-711
- Mackay, D. (1982) Correlation of bioconcentration factors. *Environ. Sci. Technol.*, **16**, 274-278
- Martell, A. E. y Smith, R. M. (1989) *Critical Stability Constants*. Plenum Press. New York
- McCormick, C. L. y Lichatourich, D. K. (1979) Agriculture use of chitosane. *J. Poly. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **17**, 479-481
- Means, J. C., Wood, S. G., Hasset, J. J. y Banwart, W. L. (1980) Sorption of polynuclear aromatic hydrocarbons by sediments and soils. *Environ. Sci. Technol.*, **14**, 1524-1528
- Means, J. C. y Wijayarathne, R. (1982) Role of natural colloids in the transport of hydrophobic pollutants. *Science*, **215**, 968-970
- Miller, C. T. y Weber, W. J. Jr (1984) Modeling organic contaminant partitioning in ground water systems. *Ground Wat.*, **22**, 584-592
- Miller, C. T. y Weber, W. J. Jr (1986) Sorption of hydrophobic organic pollutants in saturated soil systems. *J. Contam. Hydrol.*, **1**, 243-261
- Millero, F. J. (1986) The pH of estuarine waters. *Limnol. Oceanogr.*, **31**, 839-847

- Morrill, L. G., Mahilum, B. C. y Mohiuddin, S. H. (1982) *Organic Compounds in Soils: Sorption, Degradation and Persistence*, pp 326. Ann Arbor Science, Ann Arbor, Michigan
- Muzzarelli, R. A. A. (1973) *Natural Chelating Polymers*, Cap. 3 y 5. Pergamon Press, Oxford
- Muzzarelli, R. A. A. (1977) *Chitin*. Pergamon Press, Oxford
- Muzzarelli, R. A. A., Jeuniaux, C. y Gooday, G. W. (Ed.) (1985) *Chitin in Nature and Technology*. Plenum Press, New York
- Nemethy, G. y Scheraga, H. A. (1962) Structure of water and hydrophobic bonding in proteins. II: model for the thermodynamic properties of aqueous solutions of hydrocarbons. *J. Chem. Phys.*, **36**, 3401-3411
- O'Connor, D. J. y Connolly, J. P. (1980) The effect of concentration of adsorbing solids on the partition coefficient. *Wat. Res.*, **14**, 1517-1523
- Paris, D. F., Steen, W. C. y Baughman, G. L. (1978) Role of physico-chemical properties of Aroclors 1016 and 1242 in determining their fate and transport in aquatic environments. *Chemosphere*, **4**, 319-325
- Pavlov, S. P. y Dexter, R. N. (1979) Distribution of polychlorinated biphenyls (PCB) in estuarine ecosystems. Testing the concept of equilibrium partitioning in the marine environment. *Environ. Sci. Technol.*, **13**, 65-71
- Picer, N., Picer, M. y Strohal, P. (1977) The interaction of DDT with suspended particles in sea water. *Water, Air and Soil Pollution*, **8**, 429-440
- Pierce, R. H., Olney, C. E. y Felbeck, G. T. Jr (1971) Pesticide adsorption in soils and sediments. *Envir. Lett.*, **1**, 157-172
- Pierce, R. H., Olney, C. E. Jr y Felbeck, G. T. Jr (1974) p,p'-DDT adsorption to suspended particulate matter in seawater. *Geochim. Comochim. Acta*, **38**, 1061-1073

- Rao, P. S. C. y Davidson, J. M. (1980) Stimulation of pesticides retention and transformation parameters required in nonpoint source pollution models. In *Environmental Impact of Nonpoint Source Pollution* (Ed. Overcash, M. R. y Davidson, J. M.). Ann Arbor Science Publishers Inc. Ann Arbor, Michigan
- Ray, S., Mcleese, D. W. y Zitko, V. (1981) Sediment sorption and toxicity of organochlorine pesticides to marine invertebrates. In *Toxicol. Halogenated Hydrocarbons: Health Ecol. Eff.* (Ed. Khan, M. A. Q. y Stanton, R. H.), pp 356-363. Pergamon Pres, New York
- Richards, A. G. y Cutkomp, L. (1946) DDT adsorbed on chitin. *Biol. Bull.*, 90-92
- Riley, J. P. y Skirrow, G. (1975) *Chemical Oceanography*, Vol I. Academic Press, London
- Roberts, P. V., Reinhard, M. y Valocchi, A. J. (1982) Movement of organic contaminants in ground water: implications for water supply. *J. Amer. Wat. Wks. Ass.*, 408-413
- Rogers, R. D., McFarlane, J. C. y Cross, A. J. (1980) Adsorption and desorption of benzene in two soils and montmorillonite clay. *Environ. Sci. Technol.*, **14**, 457-460
- Schinler, P. W. y Gamsjager, H. (1972) Acid-base reactions of the TiO₂ (Anatase)-water interface and the point of zero charge of TiO₂ suspensions. *Kolloid-Z.u.Z. Polymere*, **250**, 759-763
- Schwarzenbach, R. P. y Westall, J. (1981) Transport of nonpolar organic compounds from surface to groundwater. Laboratory sorption studies. *Environ. Sci. Technol.*, **15**, 1360-1367
- Sips, R. (1950) On the structure of a catalyst surface: 2. *J. Chem. Phys.*, **18**, 1024-1026
- Smith, E. H. (1991) Evaluation of multicomponent adsorption equilibria for organic mixtures onto activated carbon. *Water Res.*, **25**, 125-134
- Spencer, W. F. y Cliath, M. M. (1970) Desorption of lindane from soil as related to vapor density. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **34**, 574-578
- Sposito, G. (1982) On the use of the Langmuir equation in the interpretation of "adsorption" phenomena: 2. The "two-surface" Langmuir equation. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **46**, 1147-1152

- Steen, W. C., Paris, D. F. y Baughman, G. L. (1978) Partitioning of selected polychlorinated biphenyls to natural sediments. *Water Res.*, **12**, 655-657
- Stumm, W. y Morgan, J. J. (1981) *Aquatic Chemistry*. John Wiley and Sons, New York
- Suntio, L. R., Shiu, W. Y., Mackay, D., Seiber, J. N. y Glotfelty, D. (1988) Critical review of Henry's Law constants for pesticides. *Reviews Environ. Contam. Toxicol.*, **103**, 1-59
- Takeda, M. (1977) In *Proc. First Intl. Conf. on Chitin /Chitosan* (Ed. Muzzarelli, R. A. A. y Pariser, E. R.), pp. 355-363. MIT Sea Grant Publ. Cambridge, Massachussets
- Van Genuchten, M. T., Davidson, J. M. y Wierenga, P.J. (1974) An evaluation of kinetic and equilibrium equations for the prediction of pesticide movement through porous media. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **41**, 278-285
- Voice, T. C. y Weber, W. J. Jr (1983) Sorption of hydrophobic compounds by sediments, soils and suspended solids -I. Theory and background. *Water Res.*, **17**, 1433-1441
- Voice, T. C., Rice, C. P. y Weber, W. J. 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 Weber, W. J. Jr (1985) Sorbent effects in liquid/solid partitioning. *Environ. Sci. Technol.*, **19**, 789-796
- Wahid, P. A. y Sethunathan, N. (1978) Sorption-desorption of parathion in soils. *J. Agric. Chem.*, **26**, 101-105
- Wahid, P. A. y Sethunathan, N. (1979) Sorption-desorption of α , β y γ isomers of hexachlorocyclohexane in soils. *J. Agric. Food Chem.*, **27**, 1050-1053
- Weber, W. J. Jr (1972) *Physicochemical Processes for Water Quality Control*, pp 640. Wiley-Interscience, New York
- Weber, W. J. Jr y Miller, C. T. (1988) Modeling the sorption of hydrophobic contaminants by aquifer materials -I. Rates and equilibria. *Wat. Res.*, **22**, 457-468

- Weber, W. J. Jr, Voice, T. C., Pirbazari, M., Hunt, G. E. y Ulanoff, D. M. (1983) Sorption of hydrophobic compounds by sediments, soils and suspended solids -II. Sorbent evaluation studies. *Water Res.*, **17**, 1443-1452
- Weber, W. J., McGinley, P. M. y Katz, L. E. (1991) Sorption phenomena in subsurface systems: concepts, models and effects on contaminant fate and transport. *Wat. Res.*, **25**, 499-528
- Wildish, D. J., Metcalfe, C. D., Akagi, H. M. y Mcleese, D. W. (1980) Flux of Aroclor 1254 between estuarine sediments and water. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **24**, 20-26
- Witkowski, P. J., Jaffe, P. R. y Ferrara, R. A. (1988) Sorption and desorption dynamics of Aroclor 1242 to natural sediment. *J. Contam. Hydrol.*, **2**, 249-269
- Xuc, H. B., Stumm, W. y Sigg, L (1988) The binding of heavy metals to algal surfaces. *Water Res.*, **22**, 917-926
- Yaron, B. y Saltzman, S. (1972) Influence of water and temperature on adsorption of parathion by soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **36**, 583-586