

SUPERFICIE ESPECÍFICA DE UNA BENTONITA MEDIANTE LA ADSORCIÓN DE AZUL DE METILENO

Jorge Alejo Pinzón Bello*

Recibido septiembre 6/96 - Aceptado mayo 1/97

Keywords: specific surface, bentonite, methylene blue, Langmuir isotherm, BET isotherm.

RESUMEN

Se estudió la determinación de la superficie específica de una bentonita colombiana, procedente del Valle del Cauca, mediante la adsorción de azul de metileno, a 298 K. Este método se comparó con el de la adsorción de nitrógeno a 77 K.

La cantidad de azul de metileno necesaria para formar la monocapa, X_m , depende del método usado en el cálculo. Se encontraron los siguientes valores de X_m : 0,200, 0,244 y 0,402 g/g empleando, respectivamente, la observación directa y las isotermas de BET y de Langmuir.

Ninguno de los valores, dados en la literatura, del área cubierta por una molécula individual de azul de metileno, permite calcular un resultado de la superficie específica de la bentonita que sea comparable con el obtenido mediante la adsorción de nitrógeno. La correspondencia entre los resultados encontrados por estos dos métodos se logra si se considera que el recubrimiento de una molécula de azul de metileno es 9 \AA^2 aproximadamente.

ABSTRACT

The specific surface of a colombian bentonite, from the Cauca Valley, was determined by the method of methylene blue adsorption at 298 K. The method was compared with that of nitrogen adsorption at 77 K.

The amount of methylene blue needed to form the monolayer, X_m , depends on the method employed for the calculation. The obtained X_m values were: 0.200, 0.244, and 0.402 g/g for the direct observation, the BET and Langmuir isotherms, respectively.

None of the published values of the area covered by an individual methylene blue molecule allows to obtain, for the bentonite specific surface, a result comparable to the one obtained by the nitrogen adsorption method. The correspondence between the values obtained by both methods is reached when the covering of a methylene blue molecule is considered to be about 9 \AA^2 .

INTRODUCCIÓN

La bentonita es un mineral arcilloso que se forma en gran parte por la descomposición de cenizas volcánicas y su constituyente principal es la montmorillonita. Una de sus aplicaciones importantes es como adsorbente (1), tanto en estado natural como después de un tratamiento químico, en diferentes procesos industriales, por ejemplo: para la separación de gases, líquidos y sustancias iónicas y no iónicas en solución.

La superficie específica, o área superficial por unidad de peso, junto con

*Departamento de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Colombia. Apartado Aéreo 14490. Santafé de Bogotá, Colombia.

la porosidad, densidad y, tamaño, geometría y distribución de poros, es una propiedad importante de los adsorbentes.

En el desarrollo del proyecto de investigación: "Estudio fisicoquímico de bentonitas colombianas y de sus derivados" se escogió la superficie específica como el criterio de calidad para la optimización, mediante el método del simplex, del proceso de preparación de adsorbentes. Esta selección planteó la necesidad de tener un método para medir esta propiedad de manera rápida, precisa y económica. Con este objetivo se eligió el método de la adsorción de azul de metileno, el cual se recomienda en la literatura para la medida de la superficie específica de arcillas (2, 3, 4, 5).

Este trabajo tiene como objetivo el estudio de la medida de la superficie específica de una bentonita colombiana, procedente del Valle del Cauca, mediante la adsorción de azul de metileno y su equivalencia con el de la adsorción de nitrógeno.

FUNDAMENTO DEL MÉTODO

La superficie específica, S_s , de un adsorbente se calcula por medio de la relación:

$$S_s = \frac{X_m N_a}{a} \quad [1]$$

donde:

X_m: Cantidad de adsorbato necesario para formar una monocapa sobre un gramo de adsorbente.

N_a: Número de Avogadro.

a: Superficie cubierta por una molécula adsorbida.

El valor de X_m se puede encontrar mediante cualquiera de los siguientes procedimientos:

1. Observación directa de la cantidad de un colorante necesario para formar la monocapa sobre una masa conocida de arcilla (2).

Cuando un colorante en solución acuosa se adsorbe sobre las partículas de una arcilla, la primera capa monomolecular se retiene irreversiblemente y no es posible eliminarla mediante el lavado; en cambio, las siguientes capas adsorbidas sí se eliminan por medio de esta operación. Por lo tanto, el valor de X_m se puede estimar estableciendo la cantidad de colorante límite entre tener líquido sobrenadante coloreado e incoloro, en una serie de experimentos en los cuales se agitan muestras de arcilla con cantidades variables del colorante.

2. Isoterma de adsorción de B E T. (3, 6, 7).

Fue obtenida por Brunauer, Emmett y Teller para explicar la adsorción en multicapas. En el caso de la adsorción de un vapor la ecuación es:

$$\frac{P}{X(P_0 - P)} = \frac{1}{X_m K} + \frac{K - 1}{X_m K} \cdot \frac{P}{P_0} \quad [2]$$

en la cual:

X: Cantidad de vapor, (expresada en centímetros cúbicos (P T N)), adsorbido a la presión de vapor P, por gramo de adsorbente.

P₀: Presión de saturación de vapor del adsorbato licuado a la temperatura del experimento.

K: Una constante relacionada con el calor de adsorción.

Cuando el adsorbato se encuentra en solución, la ecuación (2) se convierte en:

$$\frac{C}{X(C_0 - C)} = \frac{1}{X_m K} + \frac{K - 1}{X_m K} \cdot \frac{C}{C_0} \quad [3]$$

donde:

X: Cantidad de soluto adsorbido por gramo de adsorbente.

C₀: Concentración inicial de la solución.

C: Concentración final de la solución o de equilibrio.

El valor de X_m se encuentra combinando la pendiente con el intercepto de la función lineal, que resulta cuando se hace la gráfica: $P/X(P_0 - P)$ contra P/P_0 , o en el caso de adsorción en solución: $C/X(C_0 - C)$ contra C/C_0 . Es decir:

$$X_m = 1/(\text{Pendiente} + \text{intercepto}) \quad [4]$$

3. Isoterma de adsorción de Langmuir, (7).

Es el modelo más simple y el más antiguo. Fue formulado por Langmuir en 1.918. Supone adsorción en monocapas únicamente.

La forma matemática de esta isoterma es:

$$\frac{P}{X} = \frac{1}{X_m K} + \frac{P}{X_m} \quad [5]$$

o para el adsorbato en solución:

$$\frac{C}{X} = \frac{1}{X_m K} + \frac{C}{X_m} \quad [6]$$

El inverso de la pendiente de la función lineal que resulta al representar en una gráfica: P/X contra P , o, C/X contra C , corresponde al valor de X_m .

PARTE EXPERIMENTAL

Una bentonita, procedente del Valle del Cauca, se secó a 110 °C durante 48 horas.

Las isotermas de adsorción del azul de metileno se obtuvieron de la mane-

ra siguiente, (3, 8): Muestras de 100 miligramos de bentonita se colocaron en una serie de frascos con tapa, los cuales contenían 100 mililitros de solución de azul de metileno, marca Merck B Extra (para microscopía), de concentraciones diferentes. Los frascos se agitaron vigorosamente durante 12 horas y luego se dejaron en reposo en un termostato a 25 °C por espacio de 24 horas. La concentración final se determinó mediante espectrofotometría a 630 nm, luego de hacer las diluciones que fueran necesarias.

Las muestras seleccionadas para la observación directa del valor X_m , se trabajaron simultáneamente y en las mismas condiciones que las utilizadas en el cálculo de las correspondientes isotermas de adsorción.

Para obtener la isoterma de adsorción de nitrógeno gaseoso, (de pureza 99,995 %), a la temperatura de 77 K, se empleó el equipo y el procedimiento del Laboratorio de Catálisis del Departamento de Química, descrito en la referencia (9) y ejecutado por el señor Leonardo Agudelo, estudiante de tesis de la carrera de Química.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La bentonita empleada ha sido estudiada con anterioridad (10, 11). En la tabla I se presenta un resumen de sus propiedades más importantes.

Inicialmente se realizaron varios ensayos para encontrar las condiciones más apropiadas, tales como: cantidad de adsorbente y rango de concentraciones del azul de metileno, que permitieron obtener las isotermas de adsorción. Estos ensayos indicaron que con concentraciones iniciales menores de 200 miligramos de azul de metileno por litro se obtienen isotermas con datos muy dispersos, los cuales no siguen una tendencia claramente definida.

Los datos obtenidos, a 25 °C, para la adsorción del azul de metileno sobre la bentonita se describen en la tabla 2.

Además de las muestras tabuladas se trabajaron simultáneamente las correspondientes a concentraciones iniciales: 0,11; 0,10; 0,09; 0,08 y 0,07 gramos del colorante por litro; las cuales, junto con la muestra No. 15, presentaron líquido sobrenadante incoloro.

Para el cálculo de X_m mediante la observación directa se eligió la muestra No. 15 por ser el límite entre el líquido sobrenadante coloreado y el incoloro, de la serie. En consecuencia el valor de X_m es 0,200 (gramos de colorante por gramo de bentonita); valor que se obtiene al multiplicar la concentración inicial por el volumen de la muestra, (en litros), y luego dividirla por la cantidad de bentonita, (en gramos).

Es evidente también que el valor de X para la muestra No. 15, (dado en la tabla 2) debe ser igual a X_m . La diferencia muy pequeña, $2,1 \times 10^{-4}$, entre estos dos valores se explica porque la simple observación indica que el líquido sobrenadante es incoloro, pero al leer su transmitancia se encuentra un valor del 90 %, la cual corresponde a la concentración final de $2,0687 \times 10^{-4}$ gramos por litro del colorante.

En la figura 1 se representa: $X = f(C/C_0)$, para los valores dados en la tabla 2. La forma de la función que ajusta los datos experimentales, en el rango de concentraciones estudiado, corresponde a una isoterma tipo II, de acuerdo con la clasificación (BDDT), dada por Brunauer, Deming, Deming y Teller (7).

A pesar de que la teoría de BET no es del todo exacta, debido a las hipótesis asumidas de homogeneidad en la superficie y desprecio de las interacciones laterales entre las moléculas del

adsorbato, reproduce adecuadamente los datos experimentales de la isoterma de adsorción tipo II, en la región lineal comprendida entre P/P_0 igual a 0,05 y 0,35 (12, 13).

Dado que la isoterma de adsorción del azul de metileno sobre la bentonita presenta igualmente una región lineal entre valores 0,05 y 0,35 de C/C_0 , se empleó este intervalo para calcular X_m mediante la ecuación BET. En esta región se ubicaron inicialmente tan solo cuatro puntos de la serie de medidas; por ello, se realizó una serie adicional para completar los datos descritos en la tabla 3. De acuerdo con el coeficiente de correlación lineal, los datos experimentales cumplen la ecuación BET. El intercepto, aunque es un valor muy pequeño, tiene signo negativo, resultando que no tiene sentido físico; en efecto, tanto X_m como K , que es básicamente una constante de equilibrio, son siempre positivos. Este signo negativo se puede atribuir a la propagación de las incertidumbres de los datos experimentales. Sin embargo, cuando K es muy grande, (alrededor de 100), el intercepto de la ecuación BET, ($1/X_m K$), es muy pequeño, por lo cual se puede aproximar a cero; con el mismo argumento, la pendiente, ($K - 1/X_m K$), se puede tomar igual a $(1/X_m)$ (7, 13). Entonces la ecuación BET se convierte en:

$$\frac{C}{X(C_0 - C)} = \frac{1}{X_m} + \frac{C}{C_0} \quad [7]$$

En consecuencia con lo anterior, el valor de X_m se calculó mediante la ecuación (7), esto es: $1/4,09 = 0,244$ gramos de colorante por gramo de bentonita.

En la tabla 4 se dan los datos correspondientes a las variables de la isoterma de Langmuir para la adsorción del azul de metileno. El coeficiente de correlación lineal muestra que los da-

tos experimentales también se ajustan a este modelo. El inverso de la pendiente, es decir: $1/2,49 = 0,402$ gramos de colorante por gramo de bentonita, es el valor de X_m .

Estos resultados muestran claramente que el valor X_m depende del método usado en su cálculo.

El valor de "a", superficie cubierta por una molécula de azul de metileno adsorbida, varía enormemente de una referencia bibliográfica a otra. En la literatura se encuentran valores tales como: 25 A^2 (2, 3), $39,5 \text{ A}^2$ (3), 120 A^2 (8) y 130 A^2 (5). Igualmente A. Maujean (4) recomienda, para el cálculo de la superficie específica de bentonitas, la siguiente fórmula: $S = 20,93 V/P$. Donde V es el volumen de una solución patrón de azul de metileno y P la masa de la muestra. La constante 20,93 implica, (según nuestro cálculo), un valor de "a" igual a 130 A^2 .

Empleando el dato de "a" más pequeño de los publicados, esto es 25 A^2 , se encuentran los siguientes valores de la superficie específica de la bentonita: 80,5, 98,3 y $161 \text{ m}^2/\text{g}$ que corresponden respectivamente a los resultados de X_m obtenidos mediante observación directa y con las isothermas de B E T y Langmuir. En estos cálculos se utilizó el peso molecular del azul de metileno trihidratado: 373,90 g/mol.

En la tabla 5 se describen los datos de adsorción de nitrógeno sobre la bentonita, a 77 K, los cuales se representan en la figura 2. La forma de la función que ajusta los datos experimentales es una isoterma tipo II (7), cuya región lineal se encuentra entre 0,08 y 0,32 P/P_0 . Los datos pertenecientes a este intervalo se usaron para el cálculo de las variables y las constantes de las isothermas B E T y Langmuir descritas en las tablas 6 y 7, respectivamente. En ambos casos el ajuste a la función lineal es muy bueno. Al igual que en la adsorción del

azul de metileno, el intercepto de la isoterma B E T es muy pequeño y negativo; pero, de acuerdo con las consideraciones planteadas anteriormente para el valor de K , se justifica escribir la ecuación [2] de la manera siguiente:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{X_m} + \frac{P}{P_0} \quad [8]$$

En efecto, González - Pradas y colaboradores (14), en un estudio de adsorción de nitrógeno sobre bentonitas españolas, encontraron valores de K mayores de 100, en todos los casos.

Vale la pena mencionar que la ecuación [8] es el fundamento de la medida de superficies específicas por el método de "un solo punto", en lugar de la isoterma completa.

El valor X_m , calculado mediante el inverso de la pendiente de la isoterma B E T, es: $1/0,1113 = 8,985 \text{ cm}^3/\text{g}$; mientras que con la de la isoterma de Langmuir se encuentra: $1/0,0680 = 14,7 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Igualmente, como en el caso del azul de metileno, existe discrepancia entre estos dos valores X_m .

En los resultados de superficies específicas publicados por González-Pradas y colaboradores también se encuentran diferencias (del 36 %) entre la aplicación de estas dos isothermas a la adsorción de nitrógeno sobre bentonitas.

Es interesante hacer notar que la relación entre los valores de X_m obtenidos por medio de las isothermas de Langmuir y B E T es igual para los dos adsorbatos; en efecto: $0,402/0,244 = 1,65$ para el azul de metileno, mientras que $14,7/8,985 = 1,64$ para el nitrógeno. Este hecho indica que los resultados de la adsorción, de estos adsorbatos, son semejantes.

La superficie específica calculada mediante la adsorción del nitrógeno es: 39.28 y 64.3 m²/g, según el X_m encontrado con la ecuación de BET y Langmuir respectivamente. (La superficie cubierta por una molécula de nitrógeno, "a", empleada fue: 16.27 Å²). La diferencia entre el valor calculado con la isoterma BET y el dado en la tabla 1, de 34 m²/g, se explica porque éste corresponde a la muestra en estado natural y aquél se refiere a la muestra secada a 110 °C durante 48 horas.

Teniendo en cuenta que la superficie accesible al nitrógeno debe ser mayor que la correspondiente para el azul de metileno (3, 15), los resultados de la superficie específica de la bentonita encontrados con este último adsorbato no son lógicos, aunque se utilizó el dato de "a" más pequeño dado en la literatura. Por ello, tomando como patrón la superficie específica hallada mediante la adsorción de nitrógeno se puede determinar, utilizando la ecuación (2), el área ocupada por una molécula individual de azul de metileno. En efecto, D. Graham (15) en un estudio de la adsorción de colorantes, entre ellos el azul de metileno, sobre carbones activados asumió que el área superficial total corresponde al valor en-

contrado para el nitrógeno a 77 K con la ecuación BET y con esta base calcula valores de "a".

Siguiendo este procedimiento se encontraron los siguientes datos de "a" para el azul de metileno: 9.93 y 9.99 Å² empleando respectivamente la superficie específica calculada con el nitrógeno mediante las ecuaciones de Langmuir y de BET.

Dado que la superficie específica para bentonitas, obtenida con azul de metileno es aproximadamente un 10 % menor que la calculada con el nitrógeno (3), se establece que la correspondencia entre los dos métodos estudiados se logra si "a" tiene un valor aproximado de 9 Å².

AGRADECIMIENTOS

Por su colaboración, a las siguientes personas y entidades:

Profesor: Jesús Sigifredo Valencia.

Profesor: Alfredo Gómez O.

Señor: Leonardo Agudelo,

Laboratorio de Catálisis.

Laboratorio de Fisicoquímica,

Tabla 1. Propiedades de la bentonita del Valle del Cauca (*).

Humedad:	11,6 %
Densidad real:	2,422 g/cm ³
Superficie específica: (Método BET, en estado natural)	34 m ² /g
Pérdidas por calcinación: (a 800 °C)	7,68 %
Análisis Químico: (sobre muestra seca)	
SiO ₂	56,6 %
Al ₂ O ₃	19,0 %
Fe ₂ O ₃	7,60 %
Na ₂ O	2,96 %
MgO	2,40 %
CaO	1,22 %
Ti ₂ O	0,84 %
K ₂ O	0,79 %
Granulometría:	Entre 0,6 y 100 micrómetros
Mineralogía:	
Minerales laminares	> 90 %
Cuarzo	< 5 %
Feldespato	< 5 %
A T G:	
Picos endotérmicos	Entre 100 - 200 °C y 500 - 600 °C
Pico exotérmico	Alrededor de 900 °C

(*) Datos tomados de la referencia (11).

Tabla 2. Datos de adsorción del azul de metíleno ($T = 298\text{ K}$)

Muestra	Concentración Inicial; C_0 (g / l)	Concentración final; C (g / l)	C / C_0	X (*)
1	1,000	0,50974	0,50974	0,49026
2	0,900	0,44586	0,49540	0,45414
3	0,800	0,35208	0,44010	0,44792
4	0,750	0,30709	0,40945	0,44291
5	0,700	0,29869	0,42670	0,40131
6	0,650	0,25581	0,39355	0,39419
7	0,600	0,21063	0,35105	0,38937
8	0,500	0,14967	0,29934	0,35033
9 (+)	0,420	0,093545	0,22273	0,32646
10	0,400	0,074048	0,18512	0,32595
11 (+)	0,390	0,068484	0,17560	0,32152
12 (+)	0,360	0,052446	0,14568	0,30755
13 (+)	0,330	0,033306	0,10093	0,29669
14	0,300	0,019586	0,065287	0,28041
15	0,200	0,00020687	0,0010344	0,19979

(*) Gramos de azul de metíleno por gramo de bentonita

(-) Datos obtenidos en una serie de medidas adicional

Tabla 3. Datos de la isotermia BET para el azul de metileno.

C/Co	C / X (Co - C) (*)
0,35105	1,3893
0,29934	1,2195
0,22273	0,87773
0,18512	0,69697
0,17560	0,66248
0,14568	0,55447
0,10093	0,37837
0,065287	0,24909

Ajuste a la función lineal, por mínimos cuadrados:

$$r: \quad 0,99888$$

$$\text{Intercepto:} \quad -0,037 \pm 0,017 (\#)$$

$$\text{Pendiente:} \quad 4,09 \pm 0,08 (\#)$$

(*) Gramo de bentonita / gramos de azul de metileno.

(#) Esta incertidumbre corresponde a la desviación estándar.

Tabla 4. Datos de la isoterma de Langmuir para el azul de metileno.

C (g/l)	C / X (*)
0,21063	0,54095
0,14967	0,42723
0,093545	0,28654
0,074048	0,22718
0,068484	0,21300
0,052446	0,17053
0,033306	0,11226
0,019586	0,069845

Ajuste a la función lineal, por mínimos cuadrados:

r:	0,99607
Intercepto:	0,038 ± 0,010 (#)
Pendiente:	2,49 ± 0,09 (#)

(*) Gramos de bentonita / litro.

(#) Esta incertidumbre corresponde a la desviación estándar.

Tabla 5. Datos de la adsorción de nitrógeno (T = 77 K; P₀ = 690 mm Hg)

P (mm Hg)	P / P ₀	Volumen adsorbido (cm ³ /g) (*)
6	0,0086957	8,6942
62	0,089855	11,009
97	0,14058	11,660
138	0,20000	12,318
173	0,25073	12,828
214	0,31015	13,395
244	0,35362	14,633

(*) Centímetros cúbicos en condiciones normales.

Tabla 6. Datos de la isotérmica BET para el nitrógeno.

P / P_0	$P / V (P_0 - P) \text{ (g/cm}^3\text{)}$
0,089855	0,0089678
0,14058	0,014029
0,20000	0,020296
0,25073	0,026085
0,31015	0,033563

Ajuste a la función lineal, por mínimos cuadrados:

r:	0,99888
Intercepto:	- 0,0015 ± 0,0006 (#)
Pendiente:	0,1113 ± 0,0030 (#)

(#) Esta incertidumbre corresponde a la desviación estándar.

Tabla 7. Datos de la isotérmica de Langmuir para el nitrógeno.

P (mm-Hg)	P / Vad (mm Hg-g/cm ³)
62	5,6318
97	8,3190
138	11,203
173	13,486
214	15,976

Ajuste a la función lineal, por mínimos cuadrados:

r:	0,99895
Intercepto:	1,62 ± 0,26 (#)
Pendiente:	0,0680 ± 0,0018 (#)

(#) Esta incertidumbre corresponde a la desviación estándar.

Figura 1.
ISOTERMA DE ADSORCIÓN DE AZUL DE METILÉNO
Temperatura 298 K

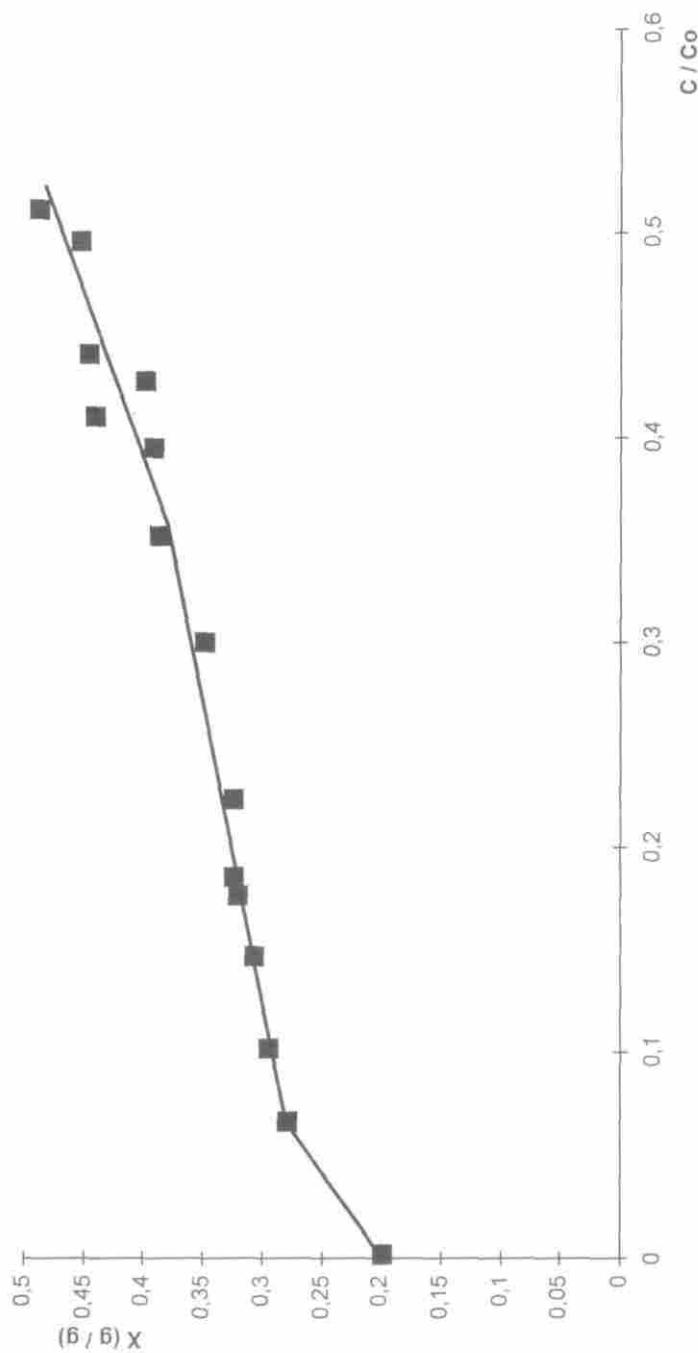
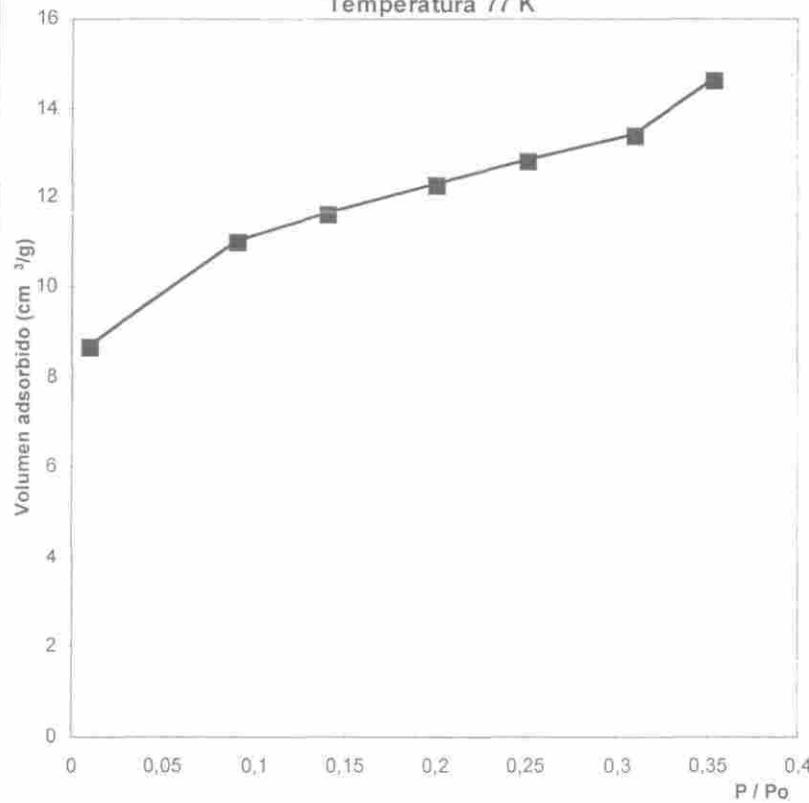


Figura 2.
ISOTERMA DE ADSORCIÓN DE NITROGENO
Temperatura 77 K



BIBLIOGRAFÍA

- Deriberé, M. y Esme, A.. *La bentonita. Las arcillas coloidales y sus usos.* Aguilar S.A. Ediciones. Madrid, 1.952, Capítulos: 4, 9, 10 y 18.
- Fundación Nuffield, *Ciencias Físicas. Libro del Alumno III.* Reverté, Barcelona, 1.984, Página 616.
- Das, S.K. and Chatterjee, M.K. *Bull. Mater. Sci.* 1.993, 16, 205.
- Maujean, A. *Rev. Fr. Oenol.* 1.993, 143, 43.
- Kahr, G. and Madsen, F.T. *Appl. Clay Sci.* 1.995, 9(5), 327. In C.A. 122:249177 b.
- Brunauer, S., Emmett, P.H. and Teller, E. *J. Am. Chem. Soc.* 1.938, 60, 309.
- Díaz Peña, M. y Muntaner, A.R., *Química Física.* Alhambra. Madrid, 1.975, Capítulo 26.
- Potgieter, J.H., *J. Chem. Educ.* 1.991, 68, 349.
- Navarro, U., Baldrich, C. y Oviedo, A. *Rev. Col. Quím.* 1.984, 13(1), 41.

10. Corredor, Y. y Pinzón, J.A. *Rev. Col. Quím.* **1994**, 23, 33.
11. Pinzón, J.A. y Requena, J. *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidr.* **1996**, 35(5), 337.
12. Adamson, A.W., *Physical Chemistry of Surfaces*. Second Ed. Interscience Publishers. New York, **1967**, p. 584.
13. Katz, M.J. *Anal. Chem.* **1954**, 26, 734.
14. González-Pradas, E., et. al. *Anal. Edaf. Agrobiol.* **1983**, 3-4, 507.
15. Graham, D. *J. Phys. Chem.*, **1955**, 59, 896.