

EFFECTO DEL pH EN LA ADSORCIÓN DE CADMIO, NÍQUEL Y ZINC SOBRE UNA BENTONITA

Liz Adriana Pinilla Cuenca*, Jorge Alejo Pinzón Bello**

Recibido: 23/11/01 Aceptado: 06/06/02

Palabras clave: Bentonita, Efecto del pH sobre la adsorción, Isoterma de Langmuir, Isoterma de Baeyens Bradbury, Principio HSAB.

Key words: Bentonite, Effect of pH on the adsorption, Langmuir isotherm, Baeyens-Bradbury isotherm, HSAB principle.

RESUMEN

Se estudió el efecto del pH sobre la adsorción de cadmio, níquel y zinc, en solución acuosa a 25°C, sobre una bentonita colombiana proveniente del Valle del Cauca.

Los datos experimentales se analizaron con base en las isotermas de adsorción, la constante termodinámica de reparto Kdm (calculada mediante la isoterma de Langmuir), la relación de distribución Rd (obtenida del modelo Baeyens-Bradbury) y una gráfica Kurbatov.

La adsorción de cadmio, níquel y zinc aumenta con el pH.

El orden de adsorción encontrado: $Cd > Ni \cong Zn$ coincide con el establecido por el principio HSAB.

ABSTRACT

The effect of pH on the adsorption of cadmium, nickel and zinc was studied on an aqueous solution at 25°C for a Colombian bentonite from the Cauca Valley.

The experimental results were analyzed in terms of the adsorption isotherms, the thermodynamic partition coefficient Kdm (calculated through the Langmuir isotherm), the distribution ratio Rd (obtained from the Baeyens-Bradbury model), and a Kurbatov plot. It was found that the adsorption of these metal ions increases with increasing pH.

The adsorption is the greatest for cadmium, and is approximately the same for nickel and zinc, which is in agreement with the HSAB principle.

INTRODUCCIÓN

Dentro del estudio de las bentonitas como adsorbentes para metales, se plantea el efecto del pH como un parámetro básico en la comprensión de los fundamentos físico-químicos relacionados con el proceso de adsorción en solución acuosa.

* lizpinilla@yahoo.com

** Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia, A.A. 14490, Bogotá D.C.

De esta manera, se pretende profundizar en el conocimiento del proceso de adsorción de metales, lo cual es importante en el desarrollo de la técnica de purificación de efluentes acuosos industriales con materiales adsorbentes; este proceso ha mostrado ser, desde un punto de vista ecológico, muy adecuado, además de ser económico ya que la bentonita es un mineral de fácil consecución.

En el presente trabajo se analiza el efecto del pH de las suspensiones acuosas de una bentonita del Valle del Cauca, en el proceso de adsorción de los iones metálicos cadmio, níquel y zinc, como representativos de los grandes contaminantes metálicos que frecuentemente se encuentran en las aguas residuales de industrias tan comunes como la electroquímica, las de galvanizado y niquelado, entre otras.

El estudio del efecto del pH en la adsorción de los metales se evalúa mediante los valores de la constante de reparto termodinámica, K_{dm} , derivada del modelo Langmuir, el cual ha mostrado ser el que mejor ajusta los datos experimentales (1-3), y la relación de distribución, R_d , derivada del modelo Baeyens-Bradbury desarrollado para la adsorción de metales sobre montmorillonita que también presenta alta correlación con los datos experimentales (2-4).

PARTE EXPERIMENTAL

Se empleó una bentonita del Valle del Cauca, la cual fue caracterizada en trabajos anteriores (5-8). Se estudió la estabilidad del pH de las suspensiones de bentonita en función del tiempo con el fin de asegurar la estabilidad del pH en los valores de interés; estos resultados sugieren el

uso de reguladores de pH para realizar las isotermas de adsorción así como la necesidad de centrifugar la solución sobrenadante con el fin de evitar la variación del pH como un efecto de la solubilización del mineral (9).

Se emplearon los reguladores de pH descritos en la tabla 1, los cuales según Baeyens y Bradbury no interfieren significativamente en el proceso de adsorción (4).

Tabla 1. Buffers usados en los estudios de adsorción

Buffer	pKa	Rango de pH
Ácido acético	4,76	4,3 - 5,3
MES	6,15	5,7 - 6,7
MOPS	7,20	6,8 - 7,7
TRIS	8,06	7,5 - 8,5
TRIS-HNO ₃	—	7,6 - 8,0

Las isotermas de adsorción se realizaron según el procedimiento descrito en la literatura (3, 4). En botellas de polietileno con tapa (capacidad 500 ml) se suspendió 0,1 g de bentonita natural en 100 mL de solución 1×10^{-3} M del regulador del pH en estudio, y se agitó durante una hora a temperatura constante de 25°C, con una frecuencia de agitación de 200 ciclos por minuto. A cada botella se adicionaron 100 mL de solución reguladora que además contenía el ión de interés, para dar concentraciones finales entre 20 y 200 mg/L del metal. Luego de la adición se continuó la agitación durante dos horas más en las mismas condiciones, y finalmente las suspensiones se centrifugaron. La solución sobrenadante se tituló con EDTA a fin de determinar la cantidad de metal adsorbido.

Los reactivos empleados para preparar las soluciones de los iones metálicos fueron $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (reactivo analítico Carlo Erba 99,5%), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (reactivo analítico Carlo Erba 99,9%) y $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (reactivo analítico Merck 99,9%).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En las figuras 1, 2 y 3 se presentan para cada metal las isotermas de adsorción: X (cantidad adsorbida, en miligramos de adsorbato por gramo de adsorbente) en función de C_e , (concentración en equilibrio en miligramos de adsorbato por litro de solución), a 25°C. En ellas se observa claramente que la forma de las isotermas es independiente del pH y (con la excepción de la isoterma de adsorción del zinc a pH 6,7, que está ligeramente por debajo de la del pH 5,6) se hace evidente que la extensión de la adsorción aumenta con el pH, resultados que coinci-

den con el comportamiento reportado en literatura (10).

En todos los casos se encontró que las isotermas son del tipo L de la clasificación de Giles Mc. Ewan (11), resultados que comúnmente se encuentran para la adsorción de solutos en solución, y que sugieren una afinidad media entre los iones metálicos y la bentonita, donde todos los sitios de adsorción son igualmente disponibles dando lugar a la formación de monocapa. Estos resultados coinciden con los encontrados por Silva en el pH de la bentonita natural (2, 3).

Los datos de adsorción se ajustaron a los modelos Langmuir y Baeyens-Bradbury mediante el software Table Curve™ Windows® V.1.0 (Jandel Scientific. AISN Software). Este ajuste se realizó descartando los datos que estaban fuera del límite de confianza del 95% establecido por el método de los mínimos cuadrados para la función lineal. El redondeo de

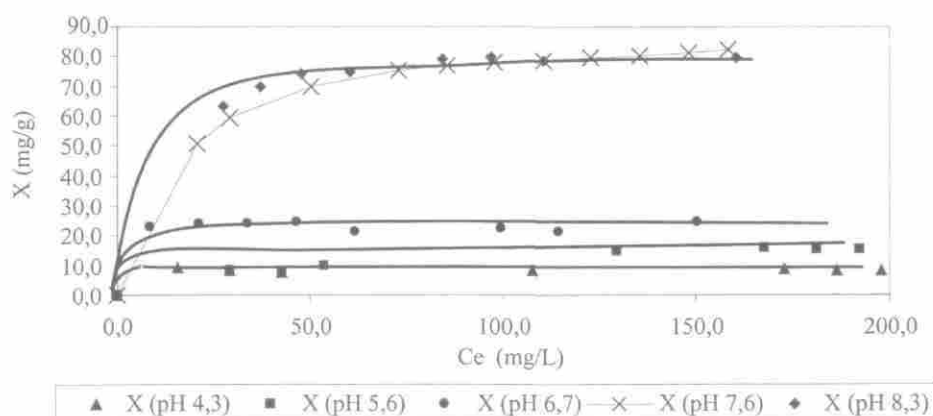


Figura 1. Isotermas de adsorción Cd/B-Natural 25C.

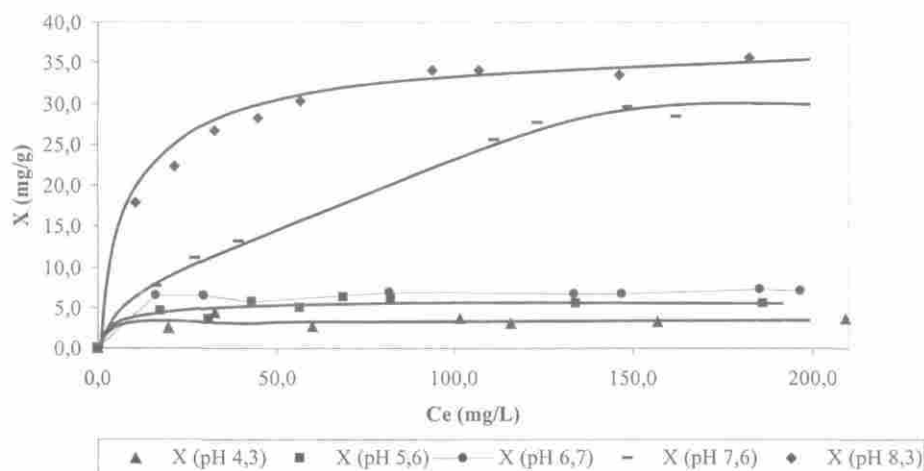


Figura 2. Isotermas de adsorción Ni/B-Natural 25C.

los parámetros de la función correspondiente se realizó teniendo en cuenta la desviación estándar.

El modelo Langmuir (12), o teoría de la monocapa, es el modelo de adsorción más sencillo, y el primero en ser formulado para describir los fenómenos de adsorción. Supone que la adsorción ocurre en monocapa, ocupando cada molécula de adsorbato un solo sitio de la superfi-

cie. Esta última se considera energéticamente homogénea, lo cual hace factible que toda la superficie pueda ser objeto de adsorción.

Cuando se trabaja en adsorción de solutos en solución, la ecuación lineal de este modelo es:

$$\frac{C_e}{X} = \frac{1}{X_{mb}} + \frac{C_e}{X_m} \quad (1)$$

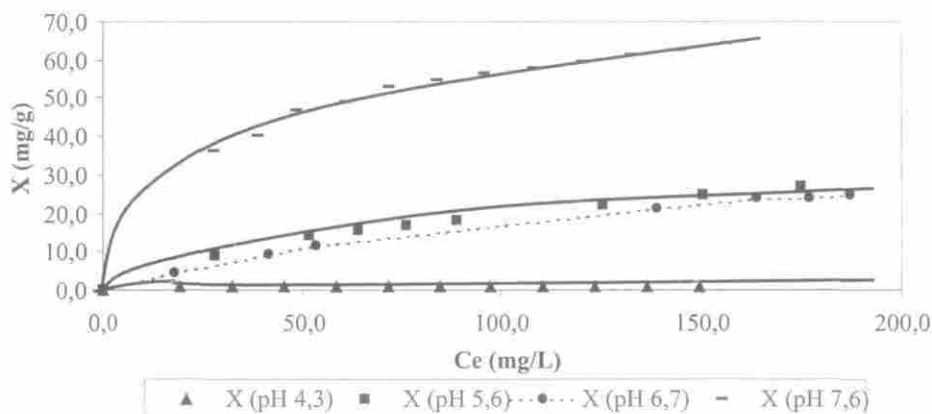


Figura 3. Isotermas de adsorción de Zn/B-natural 25C.

donde:

X_m : cantidad de adsorbato adsorbida por gramo de adsorbente en la monocapa.

C_e : concentración en el equilibrio del adsorbato.

X : cantidad de adsorbato en gramos.

b : constante de Langmuir.

De la anterior ecuación se derivan algunos parámetros que son importantes para cuantificar el grado de adsorción. Diversos autores utilizan la constante de reparto o de equilibrio aparente, K_{dm} , para establecer la afinidad del adsorbato por el adsorbente. Esta constante se puede calcular a partir del inverso del intercepto de la ecuación de Langmuir en su forma lineal, esto es: (1,13,14)

$$K_{dm} = X_m b \times 10^3 \quad (2)$$

El cambio de energía libre para el proceso de transferencia adsorbato adsorbido $\rightarrow$ adsorbato en solución diluida, $\Delta G_{ads \rightarrow sol}^0$ se calcula mediante la ecuación (3) (2):

$$\Delta G_{ads \rightarrow sol}^0 = RT \ln K_{dm} \quad (3)$$

Baeyens y Bradbury (4) representan la isoterma de adsorción en términos del logaritmo de la relación de distribución R_d , y el logaritmo de la concentración en equilibrio C_e . Esta isoterma indica la variación de la relación de distribución en función de la concentración.

La relación de distribución la definen de la siguiente manera:

$$R_d = \frac{C_o - C_{eq}}{C_{eq}} \times \left(\frac{V}{m} \right) \quad (4)$$

donde:

C_o : concentración inicial del metal.

C_{eq} : concentración en el equilibrio.

V : volumen de la fase líquida (L).

m : masa de la fase sólida (Kg).

El parámetro R_d tiene un significado similar al que tienen las constantes de reparto termodinámicas K_d y K_{dm} .

Una gráfica de $\log R_d$ vs. $\log C_e$ es una línea recta de pendiente negativa, y corresponde a la siguiente ecuación:

$$\log R_d = a + b \log C_e \quad (5)$$

donde a y b son constantes. Esta ecuación se puede transformar en:

$$R_d = A C_e^b \quad (6)$$

donde $a = \log A$.

En las tablas 1, 2 y 3 se presentan, para cada metal, los resultados obtenidos en función del pH de las suspensiones: r_K coeficiente de correlación lineal para el ajuste al modelo Langmuir, K_{dm} y $\Delta G_{ads \rightarrow sol}^0$, R_d y r_B coeficiente de correlación lineal para el ajuste a la isoterma Baeyens-Bradbury.

Los valores K_{dm} , $\Delta G_{ads \rightarrow sol}^0$ y R_d muestran variación de la adsorción de los tres metales con el pH, la cual, a pesar de no ser muy regular, tiene tendencia ascendente. Es evidente que los valores de estos parámetros no muestran claramente el aumento de la adsorción de los iones con el incremento del pH. Sin embargo, los

datos experimentales descritos mediante las isotermas de adsorción presentados en las figuras 1, 2 y 3 ponen en evidencia que la adsorción es directamente proporcional al pH. La falta aparente de concordancia de estos resultados se puede justificar por el ajuste de los datos experimentales a

los modelos Langmuir y Baeyens-Bradbury, los cuales hace menos apreciable el efecto del pH sobre la adsorción.

En consecuencia, se puede concluir que la adsorción de cadmio, níquel y zinc aumenta con el pH.

Tabla 1. Parámetros para la adsorción de cadmio calculados a partir de las isotermas

Cadmio	pH	Cadmio				
		r_K	$K_{dm} (10^{-3})$	ΔG^0 (Kcal/mol)	r_B	Rd (L/g)
Ácido acético	4,3	0,998	$3,5 \pm 4,7$	$4,8 \pm 0,8$	0,999	8881
MES	5,6	0,988	$0,36 \pm 0,06$	$3,49 \pm 0,10$	0,995	4330
MOPS	6,7	0,999	$41,0 \pm 55,0$	$6,3 \pm 0,8$	0,997	55125
TRIS - HNO_3	7,6	0,999	$6,00 \pm 0,27$	$5,15 \pm 0,03$	0,999	24079
TRIS	8,3	0,999	$11,6 \pm 1,8$	$5,54 \pm 0,09$	0,999	33878

r_K : coeficiente de correlación lineal para el ajuste Langmuir.

K_{dm} : constante de reparto termodinámica.

ΔG^0 : energía libre de transferencia adsorbato adsorbido $\rightarrow$ adsorbato en solución.

r_B : coeficiente de correlación lineal para el ajuste Baeyens-Bradbury.

Rd: relación de distribución.

Tabla 2. Parámetros para la adsorción de níquel calculados a partir de las isotermas

Buffer	pH	Níquel				
		r_K	$K_{dm} (10^{-3})$	ΔG^0 (Kcal/mol)	r_B	Rd (L/g)
Ácido acético	4,3	0,988	$0,4 \pm 0,4$	$3,5 \pm 0,6$	0,995	1610
MES	5,6	0,992	$1,2 \pm 1,2$	$4,2 \pm 0,6$	0,982	4838
MOPS	6,7	0,997	$1,2 \pm 0,7$	$4,20 \pm 0,30$	0,999	5848
TRIS - HNO_3	7,6	0,994	$0,53 \pm 0,03$	$3,72 \pm 0,03$	0,995	1636
TRIS	8,3	0,999	$2,75 \pm 0,30$	$4,69 \pm 0,06$	0,997	10393

Tabla 3. Parámetros para la adsorción de zinc calculados a partir de las isotermas

Buffer	pH	Zinc				
		r_K	$K_{dm} (10^{-3})$	ΔG^0 (Kcal/mol)	r_B	Rd (L/g)
Ácido acético	4,3	0,999	$0,39 \pm 0,11$	$3,53 \pm 0,17$	0,999	752
MES	5,6	0,988	$0,375 \pm 0,022$	$3,51 \pm 0,03$	0,998	1799
MOPS	6,7	0,994	$0,268 \pm 0,009$	$3,31 \pm 0,02$	0,995	846
TRIS - HNO_3	7,6	0,999	$2,27 \pm 0,09$	$4,58 \pm 0,02$	0,999	12368
TRIS	8,3	-	-	-	-	-

Para un mismo valor de pH –con excepción del pH 5,6– el cadmio se adsorbe en mayor extensión que el níquel y el zinc.

Los valores de K_{dm} para el níquel y el zinc no muestran una secuencia definida en la adsorción; en efecto, a un pH de 4,3 la extensión en la adsorción es prácticamente igual, a los valores de pH 5,6 y 6,7 el níquel se adsorbe más que el zinc, mientras que al pH 7,6 sucede el caso contrario. En consecuencia, se puede plantear el siguiente orden de adsorción: $Cd > Ni \approx Zn$.

Los valores del ΔG° de transferencia, que indican que los iones son más estables en la fase adsorbida que en la solución, tienen la misma secuencia que la encontrada para el K_{dm} ya que estas dos variables son directamente proporcionales de acuerdo con la ecuación (3).

El análisis de los valores de R_d permite establecer la siguiente secuencia en el orden de adsorción: $Cd > Ni > Zn$, con la excepción de que a pH 7,6 la secuencia se invierte entre el níquel y el zinc.

Una manera no tan usual de presentar los resultados la constituyen los perfiles de adsorción (4, 15, 16). Una gráfica Kurbatov se define como un perfil de adsorción, y se representa mediante la siguiente ecuación (16):

$$\ln D = a + b(\text{pH}) \quad (7)$$

Donde

$$D = f_{ads} / f_{soln} \quad (8)$$

siendo a y b constantes empíricas y f_{ads} y f_{soln} fracción de moles de metal adsorbido y en solución respectivamente.

El pH para el cual la mitad del metal está adsorbido y la otra mitad en solución, es decir, cuando D es igual a uno, se denomina pH_{50} . Según lo plantean Puls y Bohn (16), los valores de pH_{50} son una medida relativa de la selectividad de un adsorbente por una serie particular de cationes metálicos divalentes. Valores más pequeños de pH_{50} indican mayor selectividad del adsorbente por un catión metálico. El valor de pH_{50} puede calcularse a partir de la extrapolación de la gráfica Kurbatov, cuando $\ln D$ se iguala a cero.

En las figuras 4, 5 y 6 se muestra un ejemplo de la gráfica Kurbatov para la concentración de 85 mg/L de los metales cadmio, níquel y zinc, respectivamente.

En la tabla 4 se presentan los valores de pH_{50} calculados para las diferentes concentraciones de los metales, utilizando la siguiente ecuación:

$$pH_{50} = -\frac{a}{b} \quad (9)$$

Es de notar que algunos de los valores de pH_{50} carecen de sentido (por ejemplo pH -20); no obstante, estos valores muestran sólo una tendencia en el orden de adsorción.

La secuencia de los valores pH_{50} muestra que, salvo dos valores de concentración (59 y 150 mg/L), el metal que se adsorbe preferencialmente en todo el rango de concentraciones es el cadmio y, en la mayoría de los casos (53%), el níquel se adsorbe en mayor extensión que el zinc.

Igualmente, los valores de pH_{50} calculados permiten definir el siguiente orden de adsorción: $Cd > Ni \approx Zn$, que es la

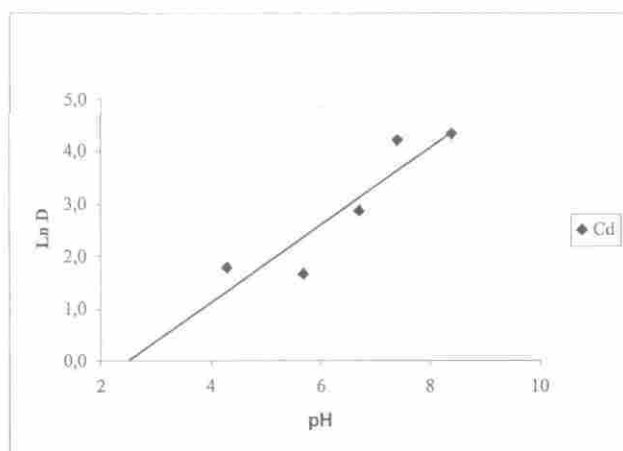


Figura 4. Gráfica Kurbatov (Co 85 ppm).

misma secuencia establecida mediante los valores de K_{dm} .

El principio HSAB (Hard and Soft Acids and Bases) ha sido utilizado por diversos autores como una forma de predecir la selectividad de intercambio de un material arcilloso o de un suelo hacia diferentes cationes (2,3, 13,16, 17). Este

principio establece que, un ácido duro tiende a asociarse con una base dura, mientras que un ácido blando lo hará con una base blanda.

Así, se han logrado establecer secuencias de afinidad entre los iones y los materiales adsorbentes. No obstante, se han encontrado otros factores que también

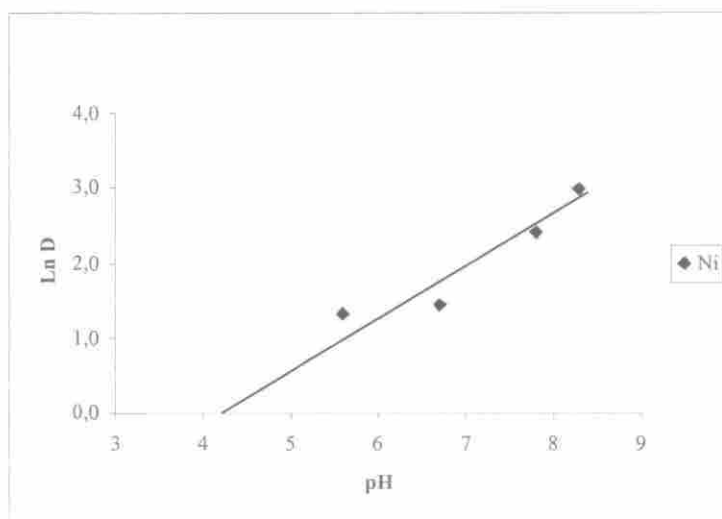


Figura 5. Gráfica Kurbatov (Co 85 ppm).

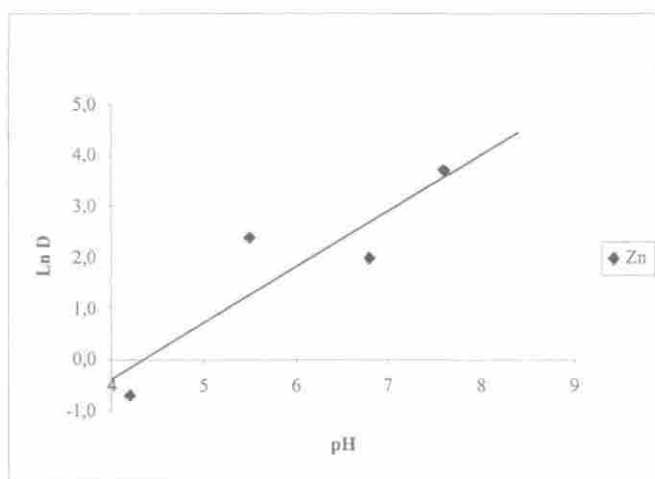


Figura 6. Gráfica Kurbatov (Co 85 ppm).

determinan el orden preferencial de adsorción, por ejemplo, el estado de oxidación del ión.

Los estudios realizados sobre arcillas coinciden en que éstas se comportan como bases blandas, de esta forma se puede determinar cualitativamente qué catión se adsorberá preferiblemente sobre el mineral.

En la secuencia de adsorción establecida por el principio HSAB, el ión Cd^{2+} –que es el ácido más blando de los tres iones en estudio–, se adsorbe preferiblemente sobre la bentonita en el rango de pH evaluado; mientras que los iones Ni^{2+} y Zn^{2+} compiten por el segundo lugar. En efecto, la escala de dureza establecida por el criterio HSAB tiene como base los radios iónicos y los valores de electronegatividad, y puesto que los dos iones tienen valores de estos parámetros muy similares (radio iónico 0,074 nm Zn y

0,069 nm Ni y electronegatividad 1,66 Zn y 1,75 Ni), entonces estarán ubicados en lugares muy próximos.

En consecuencia, la extensión de la adsorción –determinada a partir de K_{dm} , R_d y pH_{50} – coincide con el orden establecido por el principio HSAB, donde el

Tabla 4. Valores del pH_{50} en función de la concentración inicial para cadmio, níquel y zinc

Co (mg/L)	pH_{50}			Secuencia
	Cd	Ni	Zn	
20	-20	1,3	3,1	Cd > Ni > Zn
33	-0,34	1,2	3,7	Cd > Ni > Zn
46	2,0	3,6	3,9	Cd > Ni > Zn
59	3,7	3,3	4,0	Ni > Cd > Zn
72	3,0	3,6	4,1	Cd > Ni > Zn
85	2,5	4,2	4,4	Cd > Ni > Zn
98	3,9	4,1	4,5	Cd > Ni > Zn
111	3,3	4,6	4,5	Cd > Zn > Ni
124	3,2	5,3	4,7	Cd > Zn > Ni
137	3,3	5,0	4,7	Cd > Zn > Ni
150	3,4	4,8	3,0	Zn > Cd > Ni
163	2,7	4,8	5,8	Cd > Ni > Zn
176	3,1	5,0	4,0	Cd > Zn > Ni
189	3,3	3,9	4,2	Cd > Ni > Zn
200	3,2	4,8	4,7	Cd > Zn > Ni

cadmio se adsorbe preferencialmente, y el níquel y el zinc compiten por el segundo lugar de adsorción.

BIBLIOGRAFÍA

1. González-Pradas, E.; Villafranca-Sánchez, M.; Cantón-Cruz, F.; Socías-Vicianá, M.; Fernández-Pérez, M. (1994). Adsorption of cadmium and zinc from aqueous solution on natural and activated bentonite. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **59**, 289-295.
2. Silva Giraldo, G.D. Estudio de la adsorción competitiva de cadmio, níquel y zinc sobre una bentonita. Trabajo de Grado (Químico). Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, 1998.
3. Silva Giraldo, G.; Pinzón Bello J. (1999). Estudio de la adsorción de cadmio, níquel y zinc sobre una bentonita natural y homoiónica de sodio. *Rev. Col. Quím.* **28** (2) 37-47.
4. Baeyens, B.; Bradbury, M. (1995). A quantitative mechanistic description of Ni, Zn and Ca sorption on Na-montmorillonite. Part I: Physico-chemical characterisation and titration measurements. *PSI-Ber.* 95-10. Part II: Sorption measurements. *PSI-Ber.* 95-11. Part III: Modelling. *PSI-Ber.* 95-12.
5. Corredor Tarazona, Y. (1991). Obtención de una arcilla organofílica a partir de una bentonita del Valle del Cauca. Trabajo de Grado (Química). Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, 1991.
6. Corredor Tarazona, Y.; Pinzón Bello, J.A. (1994). Obtención de arcillas organofílicas. *Rev. Col. Quím.* **23** (1) 33-44.
7. Pinzón, J.A. (1997). Superficie específica de una bentonita mediante la adsorción de azul de metileno. *Rev. Col. Quím.* **26** (1), 1-14.
8. Pinzón Bello, J.A.; Requena Balsameda, J. (1996). Caracterización y estudio reológico de una bentonita colombiana. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio.* **35** (5), 337-344.
9. Coleman, N.T.; Craig, D. (1961). The spontaneous alteration of hydrogen clay. *Soil Sci.* **91** (1) 14-18.
10. Farrah, H.; Pickering, W.F. (1979). pH effects in the adsorption of heavy metal ions by clays. *Chemical Geology.* **25**, 317-326.
11. Osipow, Lloyd I. (1962). Surface Chemistry. Theory and industrial applications. Reinhold Publishing Corporation: New York, Cap. 2, p. 23.
12. Díaz Peña, M.; Roig Montaner, A. (1975). *Química física*. Ed. Alhambra, Cap. 26.
13. Pinilla Cuenca, L.A. Estudio del efecto del pH en la adsorción de cadmio, níquel y zinc sobre una bentonita. Trabajo de Grado (Química). Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ciencias. Departamento de Química. 2000.
14. Helios Rybicka, E.; Calmano, W.; Breeger, A. (1995). Heavy metals sorption/desorption on competing

- clay minerals; an experimental study. *Appl. Clay. Sci.* **9** (5) 369-381.
15. Adeleye, S.A.; Rautiu, R.; White, A. (1995). Clay minerals as sorbents for nuclear reactor activation products. *J. Mater. Sc.* **30** (3) 583-586.
16. Puls, R.; Bohn, H.L. (1988). Sorption of cadmium, nickel and zinc by kaolinite and montmorillonite suspensions. *Soil. Sci. Soc. Am. J.* **52** 1289-1292.
17. Sullivan, P.J. (1977). The principle of hard and soft acids and bases as applied to exchangeable cation selectivity in soils. *Soil Sci.* **124** (2) 117-121.