

## APLICACIÓN DE LA ISOTERMA DE LANGMUIR A LA ADSORCIÓN COMPETITIVA DE CADMIO, NÍQUEL Y ZINC SOBRE UNA BENTONITA

*Germán Darío Silva Giraldo\*, Jorge Alejo Pinzón Bello\*\**

Recibido Febrero 26/99 – Aprobado Noviembre 5/99

**Keywords:** Bentonite, Competitive adsorption, Langmuir isotherm.

de adsorción es: níquel > cadmio > zinc, sobre ambos adsorbentes.

### RESUMEN

Se estudió la adsorción simultánea de los iones cadmio, níquel y zinc en solución acuosa de sus mezclas binarias y ternaria a 25°C, sobre una bentonita del Valle del Cauca, tanto en su estado natural como en su forma homoiónica de sodio.

La isoterma de Langmuir, presentada por Murali y Aylmore para la adsorción competitiva de varios adsorbatos, describe adecuadamente la adsorción simultánea de cadmio, níquel y zinc sobre las bentonitas estudiadas. En la mayoría de los casos el coeficiente de correlación lineal es mayor que 0,900.

El efecto competitivo se analizó mediante el valor de la constante termodinámica de reparto  $K_{dm}$ .

En las mezclas binarias el orden en el grado de adsorción es níquel > zinc, cadmio, sobre la bentonita natural y níquel > cadmio > zinc, sobre la homoiónica de sodio. En la mezcla ternaria el orden

### ABSTRACT

In the present work, it was studied the simultaneous adsorption of binary and ternary mixtures of cadmium, nickel and zinc ions in aqueous solution at 25°C over a bentonite from the Cauca Valley, in its native state as well as in its sodium homoionic form.

The Langmuir isotherm, initially introduced by Murali and Aylmore for the competitive adsorption of various adsorbates, adequately describes the simultaneous adsorption of the three ions over the studied bentonites. The lineal correlation coefficient is greater than 0.900 in the major part of the systems.

The competitive effect was interpreted by means of the thermodynamic distribution coefficient,  $K_{dm}$ .

The degree of adsorption in the binary mixtures is nickel > zinc, cadmium over the natural bentonite, and nickel > cadmium > zinc over the sodium homionic

\* E-mail: gdsbg@hotmail.com

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

form, whereas in the ternary mixture the order nickel > cadmium > zinc is found over both adsorbents.

## INTRODUCCIÓN

En las dos últimas décadas se ha despertado un enorme interés en el estudio del impacto ambiental de los iones metálicos, generados por actividades industriales, en las fuentes de agua, y la manera de reducir dicha contaminación. Así, uno de los mecanismos que más ha llamado la atención a los investigadores de varios países, es el de la adsorción de iones metálicos sobre minerales adsorbentes, destacándose los minerales arcillosos entre los más estudiados (1-5).

Lo más común, es que las aguas de desechos industriales, estén contaminadas con varios iones metálicos, y no con uno solo, lo cual, lógicamente, tendrá un marcado efecto en el momento de querer descontaminar dichas aguas. La competencia de los iones metálicos presentes en la solución por los sitios de adsorción del mineral es un factor muy importante y ha sido estudiado por Gutiérrez y Fuentes (2, 6) en la adsorción simultánea de los iones Sr, Cs y Co sobre una montmorillonita cálcica. En este artículo se estudia la adsorción simultánea y competitiva de los metales Cd, Ni y Zn, en solución acuosa, sobre una bentonita, tanto en su estado natural, como en su forma homoiónica de sodio mediante el modelo de Langmuir desarrollado por Murali y Aylmore (7).

Invariablemente se supone la existencia de equilibrio entre los iones adsorbidos y los iones en solución. La forma de la ecuación de la isoterma de adsorción de

Langmuir para sistemas de varios adsorbatos es:

$$X_i = \frac{b_i C_i X_m}{1 + \sum_j b_j C_j} \quad (1)$$

donde  $X_i$  es la cantidad de adsorbato  $i$  adsorbida por gramo de adsorbente,  $b$  es la constante de Langmuir,  $X_m$  es la cantidad de adsorbato requerida para formar una monocapa sobre la superficie del adsorbente,  $C$  es la concentración en equilibrio (dada en mg/L). El subíndice  $i$  se refiere al primer componente y el subíndice  $j$  a todos los componentes.

Para el caso de la adsorción de un adsorbato, 1, en presencia de otro adsorbato, 2, la ecuación (1) se convierte en la siguiente:

$$\frac{C_1}{X_1} = \frac{1}{b_1 X_m} + \frac{C_1}{X_m} + \frac{b_2 C_2}{b_1 X_m} \quad (2)$$

No obstante, es posible considerar algunas aproximaciones, tales como:

**Caso 1:** Concentraciones efectivas extremadamente bajas

$$\sum_j b_j C_j \ll 1 \quad ; \quad \sum_j X_j \ll X_m \quad (3)$$

Cuando las concentraciones efectivas en solución, o los niveles de adsorción son muy pequeños, la ecuación (1) se simplifica así:

$$X_i = b_i C_i X_m \quad (4)$$

lo cual sugiere que a bajos niveles de cubrimiento de la superficie, los efectos competitivos son realmente insignificantes.

**Caso 2:** Sistema binario, alta concentración

$$\sum_j b_j C_j \gg 1, \quad \text{y} \quad X_1 + X_2 \cong X_m \quad (5)$$

Bajo las condiciones de un cubrimiento superficial casi total,  $b_1 C_1 + b_2 C_2 \gg 1$ , entonces se tiene (para la especie 1):

$$X_1 = \frac{b_1 C_1 X_m}{b_1 C_1 + b_2 C_2} \quad (6)$$

la cual puede ser linealizada por una simple manipulación algebraica para quedar de la siguiente forma:

$$\frac{C_1/C_2}{X_1} = \frac{1}{(b_1/b_2) X_m} + \frac{C_1/C_2}{X_m} \quad (7)$$

Esto sugiere que la isoterma de adsorción para la especie 1, en un sistema binario, puede ser linealizada, cuando la concentración en solución de la especie 2 es conocida, por uso de la relación  $C_1/C_2$  en lugar de  $C$ , en el modelo Langmuir normal (no competitivo).

**Caso 3:** Sistema binario, una especie mas fuerte que la otra

$$b_1 C_1 \approx 1 \quad ; \quad b_2 C_2 \ll 1 \quad (8)$$

Cuando una de las dos especies que compiten, (por ejemplo, la especie 2), presenta un bajo valor de  $bC$ , mientras la otra especie tiene un producto  $bC$  cercano a la unidad, se obtiene:

$$X_1 = \frac{b_1 C_1 X_m}{1 + b_1 C_1} \quad (9a)$$

$$X_2 = \frac{b_2 C_2 X_m}{1 + b_1 C_1} \quad (9b)$$

A partir de estas ecuaciones, es evidente que la especie menos efectiva (con  $bC$  bajo) tiene muy poca influencia sobre la especie más efectiva, mientras esta especie tiene una marcada influencia sobre la adsorción de la otra. En consecuencia, la adsorción de la especie 2, la cual se presenta en bajas cantidades sin competencia, es prácticamente nula debido a la competencia.

En este caso la linealización puede escribirse del siguiente modo:

$$\frac{C_1}{X_1} = \frac{1}{b_1 X_m} + \frac{C_1}{X_m} \quad (10a)$$

$$\text{y} \quad \frac{C_2}{X_2} = \frac{1}{b_2 X_m} + \frac{b_1 C_1}{b_2 X_m} \quad (10b)$$

La ecuación (10a) es la ecuación Langmuir para una especie unitaria, mientras la ecuación (10b) sugiere que la gráfica de  $C_2/X_2$  en función de  $C_1$  dará una línea recta.

Cuando la adsorción es de tres componentes, la ecuación (1) se convierte en

$$\frac{C_i}{X_i} = \frac{1}{b_i X_m} + \frac{C_i}{X_m} + \frac{b_j}{b_i X_m} C_j + \frac{b_k}{b_i X_m} C_k \quad (11)$$

Como parámetro comparativo de la extensión, o grado, de la adsorción de cada uno de los metales, y por consi-

guiente, de la competitividad de los mismos ante el adsorbente, se escogió el valor de  $K_{dm}$ , la constante termodinámica de reparto o de equilibrio aparente (1, 2, 8) la cual se calcula mediante el producto de los parámetros  $b_i$  y  $X_m$  de la isoterma de Langmuir, y que corresponde al inverso del intercepto del ajuste de la función lineal de  $C_i/X_i$  vs  $C_i$ .

## PARTE EXPERIMENTAL

La bentonita empleada en este estudio proviene del Valle del Cauca, la cual se caracterizó en trabajos anteriores (9-13). Para adsorber los iones metálicos Cadmio, Níquel y Zinc en solución acuosa se usó la bentonita natural (B-Natural), secada a  $110^\circ\text{C}$  por 48 horas y la bentonita homoiónica de sodio (B-Na) preparada a partir de la natural, mediante procedimiento descrito en literatura (3, 8). En ambos casos, la bentonita se utilizó con un tamaño de partícula inferior a  $125\ \mu\text{m}$ .

Los ensayos de adsorción se realizaron utilizando botellas de polietileno con tapa (capacidad  $500\ \text{cm}^3$ ) en las que se suspendieron  $0,100$  gramos de bentonita en  $50\ \text{mL}$  de agua destilada, y se agitaron durante una hora, a  $25^\circ\text{C}$ , con una frecuencia de agitación de  $200$  ciclos/minuto, para dispersar el adsorbente. Después se añadieron  $50\ \text{mL}$  de solución de mezclas de los iones metálicos en concentraciones crecientes (de  $50$  a  $200\ \text{mg/L}$ ) a cada botella y se agitaron nuevamente por dos horas. Luego del proceso de agitación se dejaron las botellas en reposo hasta que la bentonita floculó completamente, se decantó el sobrenadante y se determinó la concentración, por medio de titulación complexométrica con EDTA (14). Los

reactivos usados para preparar las soluciones de los iones metálicos fueron:  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (reactivo analítico Merck);  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (reactivo analítico Merck) y  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (reactivo analítico Carlo Erba).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En las Figuras 1 a 6 se presentan los resultados de la adsorción, a  $25^\circ\text{C}$ , de las mezclas iónicas binarias: cadmio-níquel, cadmio-zinc y níquel-zinc sobre la bentonita natural y homoiónica de sodio. En todos los casos la forma de las isotermas  $X_i$  vs  $C_i$  es similar para la adsorción sobre estos dos adsorbentes.

La forma de la isoterma de adsorción de níquel presenta la tendencia tipo L, de acuerdo con la clasificación dada por Giles por McEwan (15) para la adsorción de solutos en solución, excepto en la adsorción de la mezcla cadmio-níquel sobre la bentonita natural donde la isoterma corresponde al tipo Ha de la misma clasificación. La forma de la isoterma de adsorción del zinc tiene tendencia tipo L en sus mezclas con cadmio, pero cuando está acompañado por el níquel presenta una tendencia tipo S. La forma de la isoterma de adsorción del cadmio es, en todos los casos, tipo S en la clasificación de Giles y McEwan.

De acuerdo con estas isotermas el orden de adsorción sobre ambos adsorbentes es níquel > zinc > cadmio. No obstante los valores de  $K_{dm}$  permiten establecer cuantitativamente este orden.

Los datos resultantes de los ensayos de adsorción se ajustaron al modelo de Langmuir competitivo, que considera, en

todos los casos, ajustes de tipo lineal el cual permite calcular los coeficientes de la función con sus correspondientes desviaciones estándar y el coeficiente de correlación lineal.

superficie del adsorbente. En la Tabla 1 se presentan los valores de  $K_{dm}$  y el coeficiente de correlación lineal,  $R$ , del ajuste Langmuir para las isotermas de adsorción competitiva de las mezclas binarias

**Tabla 1.** Valores de  $K_{dm}$  y  $R$  del ajuste Langmuir para las isotermas de adsorción de las mezclas binarias, a 25°C.

Muestra	$R_1$	$R_2$	$K_{dm1} (10^{-3})^a$	$K_{dm2} (10^{-3})^a$
Cd-Ni/B-Natural	0,962	0,991	1,09 ± 0,22	11,1 ± 2,6
Cd-Ni/B-Na	0,968	0,986	1,7 ± 2,2	3,2 ± 0,4
Cd-Zn/B-Natural	0,975	0,992	1,3 ± 0,9	2,1 ± 1,6
Cd-Zn/B-Na	0,987	0,991	1,3 ± 1,1	0,169 ± 0,014
Ni-Zn/B-Natural	0,992	0,881	3,23 ± 0,30	0,5 ± 0,8
Ni-Zn/B-Na	0,995	0,951	9,1 ± 2,5	0,40 ± 0,06

En todos los casos el subíndice 1 se refiere a los parámetros para el primero de los metales de la mezcla y el subíndice 2 para el segundo metal. Los valores de  $K_{dm}$  se determinaron a partir de la ecuación (10a) para el níquel, en todas sus mezclas, y para el zinc en sus mezclas con cadmio, y a partir de la ecuación (10b) para el cadmio, excepto en las mezclas cadmio-níquel sobre bentonita natural y cadmio-zinc sobre bentonita homoiónica, en los cuales el ajuste se realizó mediante la ecuación (2).

\* Las incertidumbres se calcularon mediante la propagación de la varianza.

Al ajustar los datos obtenidos al caso específico 1 no se encontraron resultados satisfactorios (coeficientes de correlación muy bajos), lo cual implica que los efectos competitivos si son significativos y que, o bien las concentraciones en solución son altas, o los niveles de adsorción de los iones sobre la superficie de los adsorbentes son relativamente elevados.

El ajuste de los datos al caso específico 2 tampoco fue bueno, indicando esto que la condición de un cubrimiento superficial casi total del adsorbente por los dos adsorbatos no se cumple.

El caso específico 3 es el que mejor ajusta los datos de la adsorción de las mezclas binarias de los iones sobre las dos bentonitas. En efecto, en todas las mezclas estudiadas se presenta el efecto competitivo en el cual uno de los dos adsorbatos se adsorbe más que el otro en la

de los metales cadmio, níquel y zinc sobre los dos adsorbentes.

A pesar de que en algunos casos la incertidumbre es bastante alta, se tuvieron en cuenta todos los valores para poder comparar el grado de adsorción. Los valores de  $K_{dm}$  permiten establecer el siguiente orden de adsorción: sobre la bentonita natural níquel > zinc, cadmio. Entre el zinc y el cadmio no es posible plantear un orden puesto que cuando estos metales están juntos se adsorbe mas el primero que el segundo, pero el orden se invierte cuando cada uno en particular está mezclado con el níquel. Sobre la bentonita homoiónica de sodio el orden de adsorción es níquel > cadmio > zinc.

En las Figuras 7 y 8 se presentan los resultados para la adsorción, a 25°C, de la mezcla cadmio-níquel-zinc sobre la bentonita natural y homoiónica de sodio.

La forma de la isoterma de adsorción de níquel, sobre ambos adsorbentes, conserva la tendencia tipo L de la clasificación de Giles y McEwan, mientras que para el cadmio y el zinc la tendencia es de tipo S.

Desde un punto de vista cualitativo, estas isotermas indican el siguiente orden de adsorción: níquel > cadmio > zinc, el cual se confirma cuantitativamente mediante los valores de Kdm. Es importante hacer notar que la adsorción de zinc sobre la bentonita natural es prácticamente despreciable.

En la Tabla 2 se dan los valores de Kdm y el coeficiente de correlación lineal, R, del ajuste Langmuir para las isotermas de adsorción competitiva de las mezclas ternarias de los metales Cd, Ni y Zn sobre los dos adsorbentes, calculado mediante la ecuación (11).

**Tabla 2.** Valores de Kdm y R del ajuste Langmuir para las isotermas de adsorción ternarias, a 25°C.

Parámetro/Muestra	Cd-Ni-Zn/B-Natural	Cd-Ni-Zn/B-Na*
R (Cd)	0,925	0,982
R (Ni)	0,955	0,995
R (Zn)	0,2	0,996
Kdm ( $10^{-3}$ ) (Cd)	$0,56 \pm 0,12$	$5,3 \pm 3,0$
Kdm ( $10^{-3}$ ) (Ni)	$63 \pm 5$	$9,1 \pm 0,4$
Kdm ( $10^{-3}$ ) (Zn)	$0,17 \pm 0,08$	$3,33 \pm 0,30$

\*Las incertidumbres se calcularon mediante la propagación de la varianza.

En todos los casos se observa que el níquel se adsorbe con preferencia sobre los dos adsorbentes, llegando, en el caso de la adsorción de la mezcla ternaria sobre la bentonita natural, a desplazar casi completamente a los otros dos metales con los que está en mezcla.

El orden cadmio > zinc > níquel encontrado en el proceso de adsorción individual de estos metales (8, 16) y que corresponde al establecido por el principio de ácidos y bases duros y blandos (HSAB) (17, 18), no se cumple en sus mezclas binarias y ternaria. Este comportamiento puede ser debido a la presencia del ion  $\text{SO}_4^{2-}$  (proveniente del sulfato de zinc), el cual como lo describen Puls, R.W. y Bohn, H. (4), es un ligando acomplejante que complica la aplicación del principio HSAB en los procesos de adsorción de iones metálicos.

También se observa un efecto competitivo más marcado sobre la bentonita natural que en la bentonita homioiónica de sodio donde las diferencias en la extensión, o grado de adsorción, de los tres metales no son tan marcadas. Tal efecto puede atribuirse a la homogeneidad de la superficie y los sitios de adsorción de la bentonita homioiónica,

que de esa manera se presentarían como igualmente accesibles a los tres iones, mientras que en la arcilla natural, la heterogeneidad en su superficie, podría favorecer a un catión en particular, en este caso, al níquel, el cual, no obstante, compite mucho mejor por los sitios de adsorción superficiales, incluso en la bentonita homioiónica de sodio.

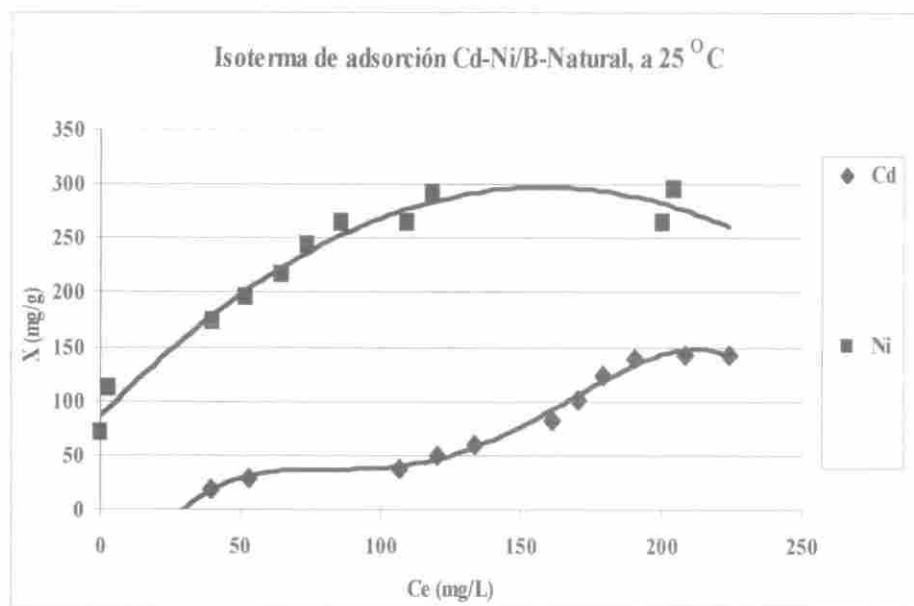


Figura 1

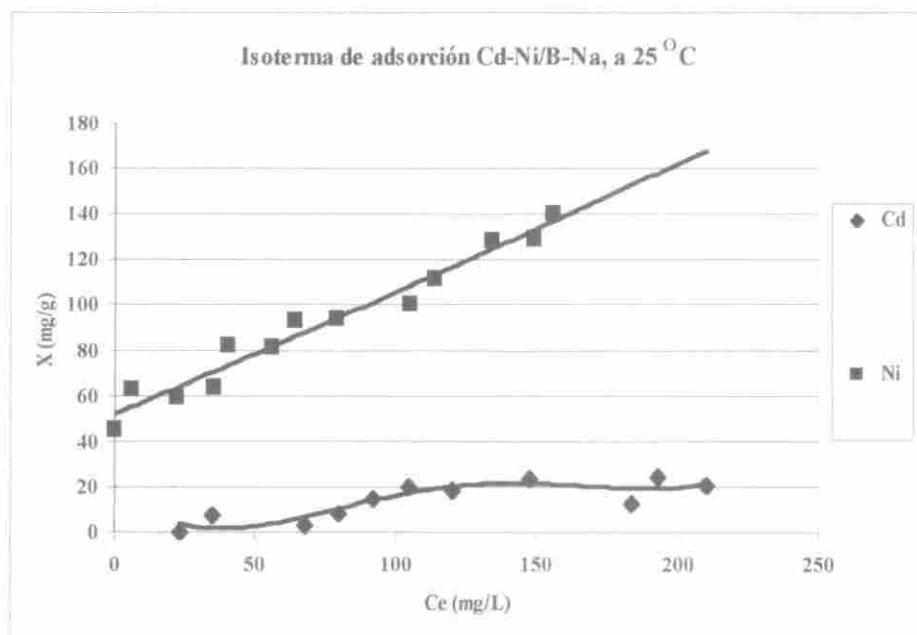


Figura 2

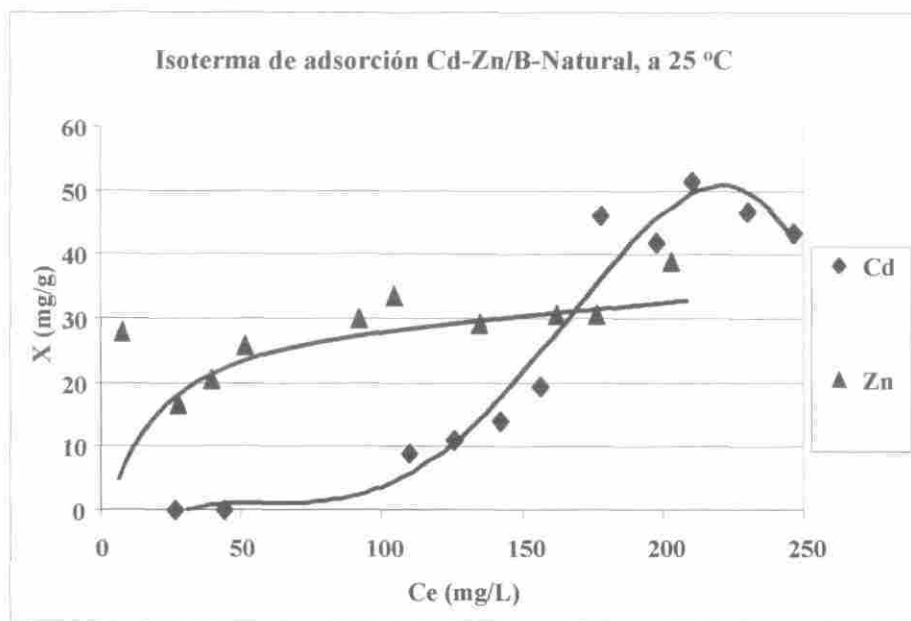


Figura 3

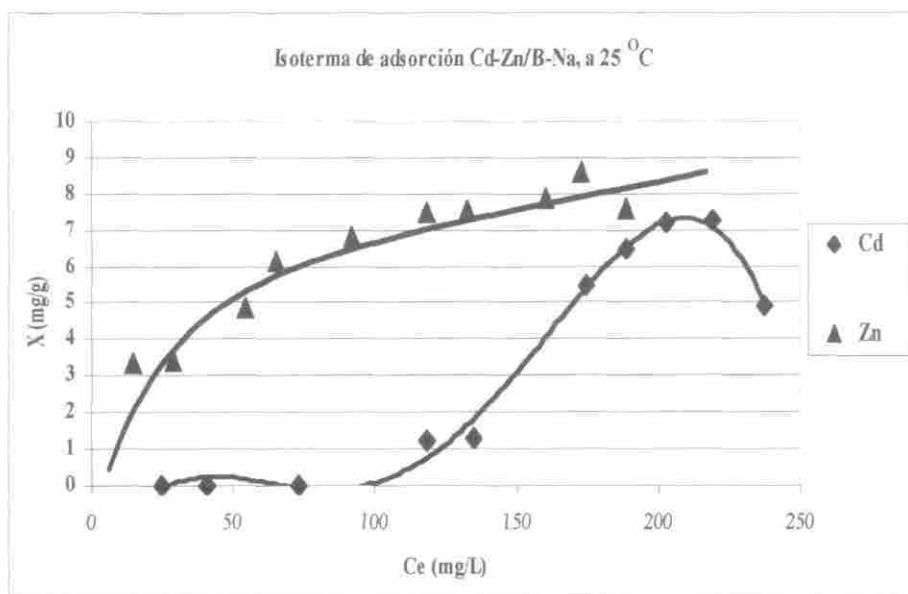


Figura 4



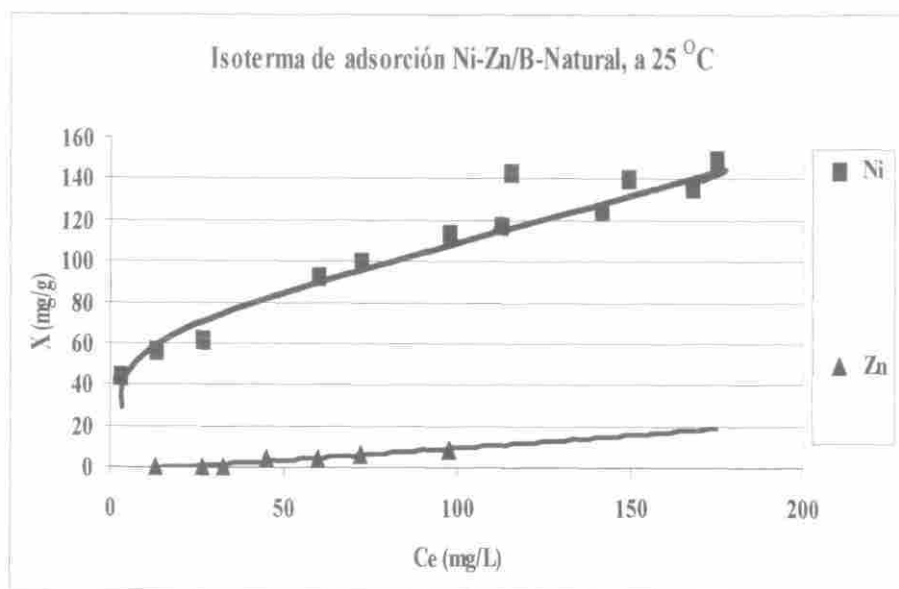


Figura 5

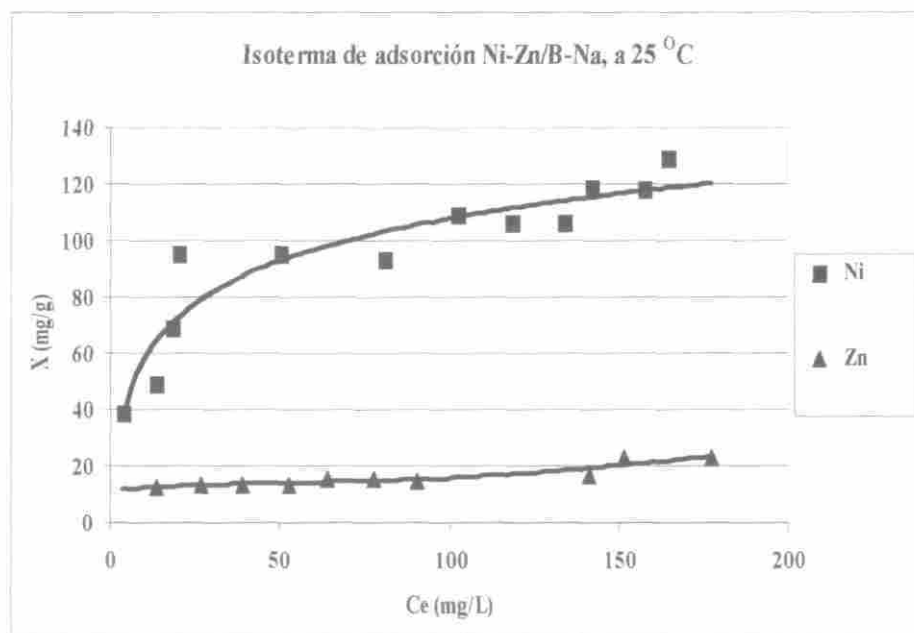


Figura 6

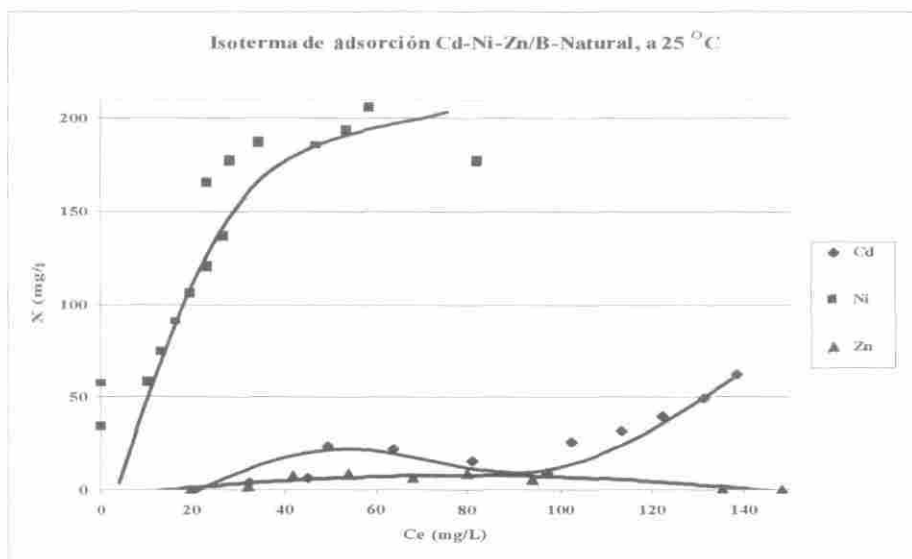


Figura 7

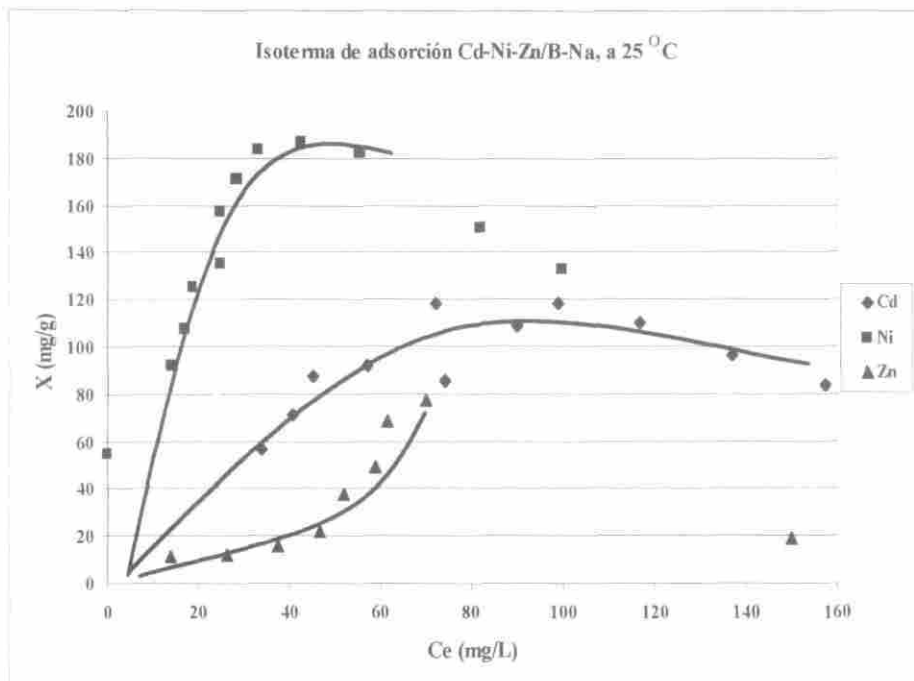


Figura 8

## BIBLIOGRAFÍA

1. González Pradas, E., et. al. Adsorption of Cadmium and Zinc from Aqueous Solution on Natural and Activated Bentonite. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **1994**, 59, 289.
2. Gutiérrez, M., Fuentes, H. A Langmuir Isotherm-Based Prediction of Competitive Sorption of Sr, Cs and Co in Ca-Montmorillonite. *Waste Management.* **1993**, 13, 327.
3. Baeyens, B., Bradbury, M. *PSI-Ber.* 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 (1995). Part II: Sorption measurements. **1995**, 95-10. Partes I-III.
4. Puls, R., Bohn, H. Sorption of cadmium, nickel and zinc by kaolinite and montmorillonite suspensions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **1988**, 52, 1289.
5. Brigatti, M., et. al. Interaction between montmorillonite and pollutants from industrial wastewaters: exchange of  $Zn^{2+}$  and  $Pb^{2+}$  from aqueous solution. *Appl. Clay Sci.* **1995**, 9 (5), 383.
6. Gutiérrez, M., Fuentes, H. Competitive adsorption of cesium, cobalt and strontium in clay suspensions. *J. Environ. Radioactivity.* **1991**, 13, 270.
7. Murali, V., Aylmore, A. Competitive Adsorption During Solute Transport in Soils: I. Mathematical Models. *Soil Sci.* **1983**, 135, 3, 143.
8. Silva Giraldo, G. *Estudio de la adsorción competitiva de cadmio, níquel y zinc sobre una bentonita.* Tesis de Grado (Químico). Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ciencias. Departamento de Química. Bogotá. **1998**.
9. Corredor Tarazona, Y. *Obtención de una arcilla organofílica a partir de una bentonita del Valle del Cauca.* Tesis de Grado (Química). Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ciencias. Departamento de Química. Bogotá. **1991**.
10. Corredor Tarazona, Y., Pinzón Bello, J. Obtención de Arcillas Organofílicas. *Rev. Col. Quim.* **1994**, 23, 1, 33.
11. Corredor Tarazona, Y., Pinzón Bello, J. *Obtención de una arcilla organofílica.* Memorias del VIII Congreso Colombiano de Química. Cali, Colombia. **1991**.
12. Pinzón Bello, J., Requena Balsameda, J. Caracterización y estudio reológico de una bentonita colombiana. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio.* **1996**, 35 (5), 337.
13. Pinzón Bello, J. Superficie específica de una bentonita mediante la adsorción de azul de metileno. *Rev. Col. Quim.* **1997**, 26, 1, 1.
14. Welcher, F. *The Analytical Uses of Ethylenediaminetetraacetic Acid.*, Princeton, N. J., D. Van Nostrand, p. 150, 240. **1958**.

15. Osipow, L. *Surface Chemistry. Theory and Industrial Applications*. Reinhold Publishing Corporation. New York, Cap.2, p 23. **1962**.
16. Silva Giraldo, G.D., Pinzón Bello, J.A. *Adsorción de cadmio, níquel y zinc en solución acuosa sobre una bentonita natural y homoiónica de sodio*. Memorias del XI Congreso Colombiano de Química. Bucaramanga, Colombia. **1998**.
17. Pearson, R.G. Hard and Soft Acids and Bases, Part I. Fundamental Principles. *J. Chem. Educ.* **1968**, 45, 9, 581.
18. Sullivan, P.J. The Principle of Hard and Soft Acids and Bases as Applied to Exchangeable Cation Selectivity in Soils. *Soil Sci.* **1977**, 124, 2, 117.