

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE CADMIO, NÍQUEL Y ZINC SOBRE UNA BENTONITA NATURAL Y HOMOIÓICA DE SODIO

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

Recibido Marzo 8/99 – Aprobado Noviembre 5/99

Keywords: Bentonite, Langmuir isotherm, Baeyens-Bradbury isotherm, Freundlich isotherm, B.E.T. isotherm, Distribution coefficient, HSAB principle, Adsorption.

RESUMEN

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

La isoterma de Langmuir describe adecuadamente la adsorción de estos metales sobre las dos bentonitas y permite calcular la constante termodinámica de reparto, Kdm, parámetro que cuantifica adecuadamente el grado de la adsorción.

El modelo Baeyens-Bradbury correlaciona bien los datos de adsorción de cadmio, níquel y zinc sobre ambos adsorbentes, pero no permite calcular el valor de Kdm.

El ajuste de los datos de adsorción a las isotermas de Freundlich y B.E.T. es inferior al encontrado con los modelos de Langmuir y Baeyens-Bradbury.

La bentonita homoiónica de sodio presenta una adsorción mayor de níquel y zinc que la bentonita natural.

En la adsorción de cadmio no se observa una diferencia significativa entre los dos adsorbentes.

El orden de adsorción: cadmio > zinc > níquel, sobre las dos bentonitas sigue el principio HSAB.

ABSTRACT

It was studied the adsorption of cadmium, nickel and zinc 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 adequately describes the adsorption of these metal ions over both bentonites, and the thermodynamic distribution coefficient, Kdm, which allow to quantify the degree of adsorption, can be calculated.

Baeyens-Bradbury model correlates well the adsorption of the metal ions over both bentonites but Kdm cannot be calculated from it.

* E-mail: gdsqb@hotmail.com

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

The adsorption data do not adjust to Freundlich isotherm nor B.E.T. as well as they do to the previously mentioned models.

The sodium homoionic bentonite adsorbs nickel and zinc better than the native bentonite, whereas there is not significant differences in cadmium adsorption.

The order of adsorption over both bentonites, cadmium > zinc > nickel follow the HSAB principle.

INTRODUCCIÓN

El problema de la contaminación de aguas con iones metálicos provenientes de diversas actividades industriales, se ha estudiado ampliamente (1, 2), con el objetivo de proponer soluciones de bajo costo y alta confiabilidad. Una de las soluciones que más ha llamado la atención en esta última década ha sido la de la adsorción de iones metálicos sobre materiales adsorbentes, principalmente sobre minerales arcillosos (3 - 7).

Los estudios de la adsorción de los iones metálicos se ha enfocado desde distintos puntos de vista, en algunos casos ha primado el interés en el proceso industrial como tal (1, 7, 8), mientras en otros casos, el interés se ha centrado en los mecanismos y/o modelos de la adsorción de los iones sobre la superficie de los materiales adsorbentes (3, 4, 5, 9).

En este trabajo se presenta un estudio para determinar cuales de los modelos de adsorción: Langmuir (10, 11), Baeyens-Bradbury (5), Freundlich (10, 11), o B.E.T. (10, 11), describe adecuadamente la adsorción de cadmio, níquel y zinc en

solución acuosa sobre una bentonita, proveniente del Valle del Cauca, tanto en su estado natural como en su forma homoiónica de sodio.

Así mismo, con base en el modelo de Langmuir y mediante la constante termodinámica de reparto K_{dm} , se examinó el cumplimiento del principio de los ácidos y bases duros y blandos HSAB (por sus iniciales en inglés), para describir la tendencia, o preferencia, de adsorción del cadmio, níquel y zinc (12, 13).

PARTE EXPERIMENTAL

Se empleó una bentonita proveniente del Valle del Cauca, la cual se caracterizó en trabajos anteriores (14 - 17). Las pruebas de adsorción, de los iones cadmio, níquel y zinc en solución acuosa, se realizaron sobre la bentonita natural (B-Natural), secada a 110°C por 48 horas y sobre la bentonita homoiónica de sodio (B-Na), preparada a partir de la natural mediante un procedimiento descrito en la literatura (5, 9, 18). En ambos adsorbentes el tamaño de partícula utilizado fue inferior a 125 μm .

Los datos se obtuvieron mediante el procedimiento siguiente: se suspendieron muestras de 0,1 gramos de adsorbente en 50 mL de agua destilada, contenidos en botellas de polietileno con tapa, (capacidad de 500 mL). Se agitaron durante una hora, a 25°C y con frecuencia de agitación de 200 ciclos por minuto, para dispersar la bentonita. Luego se añadieron 50 mL de solución del ion correspondiente, en concentraciones crecientes entre 50 a 200 mg/L, a cada botella y se agitaron durante dos horas en las mismas condiciones anteriores. Cumplido el tiempo de agitación se dejaron las botellas en reposo

hasta que el adsorbente flocluló completamente. Finalmente se decantó el sobrenadante y se determinó la concentración del ion correspondiente por medio de titulación complexométrica con EDTA (19). 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

El tiempo de dos horas empleado para los ensayos de adsorción se estableció mediante un estudio cinético del proceso (9).

En el ajuste de los datos, a los diferentes modelos de adsorción, se descartaron aquellos que estuvieron por fuera del intervalo de confianza estadístico del 95% que establece el método de los mínimos cuadrados para la función lineal.

En las Figuras 1 a 6 se presentan los resultados de las isothermas de adsorción X (cantidad adsorbida, en miligramos de adsorbato sobre gramos de adsorbente) en función de C_e (concentración en equilibrio, en miligramos de adsorbato por litro de solución) para los iones metálicos, a 25°C.

Las isothermas, en todos los casos, corresponden al tipo L de acuerdo con la clasificación dada por Giles y McEwan (11) para la adsorción de adsorbatos en solución. Este comportamiento implica que todos los sitios de adsorción en el adsorbente son equivalentes e igualmente disponibles para el adsorbato y, además, que éste presenta una afinidad elevada por el adsorbente.

Para cuantificar y comparar la extensión de la adsorción sobre las dos bentonitas, los datos experimentales se ajustaron a los modelos de adsorción: Langmuir, Baeyens-Bradbury, Freundlich y B.E.T., entre los cuales se elige el mejor ajuste.

La isoterma de Langmuir (10, 11) es el modelo más simple y fue el primero en ser formulado. La ecuación en forma lineal para este modelo es:

$$\frac{C_e}{X} = \frac{1}{b X_m} + \frac{C_e}{X_m} \quad [1]$$

donde C_e es la concentración en equilibrio, X la cantidad de adsorbato adsorbida por unidad de masa de adsorbente, b es la constante de Langmuir y X_m es la cantidad de adsorbato necesaria para formar una monocapa sobre la superficie del adsorbente. La representación gráfica de C_e/X vs C_e debe conducir a una línea recta cuya pendiente es $1/X_m$ y el intercepto $1/b X_m$.

González Pradas, et al (3), Gutiérrez y Fuentes (4) recomiendan utilizar la constante termodinámica de reparto, de distribución o de equilibrio aparente, K_{dm} , que es igual al inverso del intercepto de la ecuación de Langmuir, como un indicador de la extensión de la adsorción, o como una medida relativa de la afinidad del adsorbente por el adsorbato.

En la Tabla 1 se dan los resultados obtenidos para el ajuste de la isoterma de adsorción de Langmuir, en la cual se incluye el valor de K_{dm} .

El modelo Baeyens-Bradbury (5), fue desarrollado para cuantificar la adsorción de iones metálicos en solución acuosa so-

Tabla 1. Parámetros del ajuste a la isoterma de Langmuir a 25°C.

Muestra	Xm (mg/g)	b(L/mg)	r	Kdm (10 ⁻³)*
Cd/B-Natural	51,82	0,046	0,981	2,4 ± 1,1
Cd/B-Na	59,52	0,049	0,974	2,9 ± 1,2
Ni/B-Natural	38,5	0,027	0,995	1,04 ± 0,13
Ni/B-Na	33,3	0,060	0,997	2,0 ± 0,4
Zn/B-Natural	63,29	0,018	0,994	1,14 ± 0,09
Zn/B-Na	27,62	0,091	0,996	2,5 ± 0,8

* La incertidumbre se calculó mediante la propagación de la varianza.

bre minerales arcillosos y su expresión matemática es:

$$\log Rd = a + b \log Ce \quad [2]$$

donde a y b son constantes empíricas. La variable Rd está definida como:

$$Rd = \frac{Co - Ce}{Ce} \frac{V}{m} \quad [3]$$

donde Co es la concentración inicial, Ce es la concentración en equilibrio, V es el volumen de la solución y m la masa del adsorbente. Las gráficas de log Rd vs log Ce son líneas rectas. Al hacer un análisis dimensional del parámetro Rd se encuentra que esta constante tiene un significado similar al de Kdm.

En la Tabla 2 se describen los resultados encontrados para el ajuste de los datos a esta isoterma.

La isoterma de Freundlich, modelo empírico diseñado para ajustar los datos de adsorción que no se ajustan a los modelos teóricos de Langmuir o B.E.T. (10), considera una relación exponencial entre la cantidad de adsorbato adsorbida (X) y la concentración en el equilibrio (Ce). La ecuación, en su forma linealizada es:

$$\log X = \log k + n \log Ce \quad [4]$$

donde k y n son constantes empíricas. Una gráfica de log X vs log Ce dará una línea recta.

Tabla 2. Parámetros del ajuste a la isoterma de Baeyens-Bradbury a 25°C.

Muestra	a	b	r	Rd (L/g) *
Cd/B-Natural	3,32	-0,70	-0,941	2089
Cd/B-Na	3,20	-0,62	-0,942	1584
Ni/B-Natural	2,98	-0,63	-0,996	954
Ni/B-Na	3,43	-0,85	-0,994	2691
Zn/B-Natural	3,07	-0,58	-0,992	1174
Zn/B-Na	3,35	-0,83	-0,997	2238

* Valor correspondiente a Ce = 1.

En la Tabla 3 se dan los resultados del ajuste de los datos a esta isoterma.

Los parámetros X_m y k , (donde k es equivalente al parámetro b de la isoterma

Tabla 3. Parámetros del ajuste a la isoterma de Freundlich a 25°C.

Muestra	r	K	n
Cd/B-Natural	0,760	10,5	0,30
Cd/B-Na	0,863	8,32	0,38
Ni/B-Natural	0,988	4,78	0,37
Ni/B-Na	0,836	13,5	0,15
Zn/B-Natural	0,984	5,89	0,42
Zn/B-Na	0,934	1,12	0,17

Por último, el modelo de adsorción de B.E.T., el cual se emplea con mayor frecuencia para describir la adsorción de gases, ha sido utilizado por algunos autores (17, 20) para el ajuste de datos provenientes de sistemas en solución acuosa. Su ecuación en la forma linealizada es:

$$\frac{C_e}{X(C_o - C_e)} = \frac{1}{X_m k} + \frac{k-1}{X_m c} \left(\frac{C_e}{C_o} \right) \quad [5]$$

donde k es la constante de B.E.T. relacionada con el calor de adsorción. Los demás términos tienen el mismo significado explicado anteriormente. Al construir una gráfica de $C_e/X(C_o - C_e)$ vs C_e/C_o se obtiene una línea recta.

En la Tabla 4 se describen los coeficientes de correlación lineal del ajuste a este modelo.

de Langmuir), no pudieron ser evaluados puesto que, en todos los casos, los valores del intercepto son negativos.

En general, el valor del coeficiente de correlación lineal indica muy buen ajuste a las isotermas de Langmuir y Baeyens-Bradbury, en efecto, es mayor que 0,990 salvo el caso del cadmio en los dos adsorbentes. El cumplimiento del modelo de Langmuir muestra que la adsorción tiene lugar con formación de monocapa y se admite que los sitios de adsorción de los adsorbentes son igualmente accesibles al adsorbato.

A partir del intercepto de la isoterma de Baeyens-Bradbury se puede calcular la constante R_d , la cual se incluye en la Tabla 2, correspondiente a C_e igual a 1, valor que no es comparable con la constante de reparto que se encuentra empleando el modelo de Langmuir debido

Tabla 4. Coeficientes de correlación lineal para la isoterma B.E.T. a 25°C.

Muestra	r
Cd/B-Natural	0,851
Cd/B-Na	0,962
Ni/B-Natural	0,795
Ni/B-Na	0,895
Zn/B-Natural	0,969
Zn/B-Na	0,927

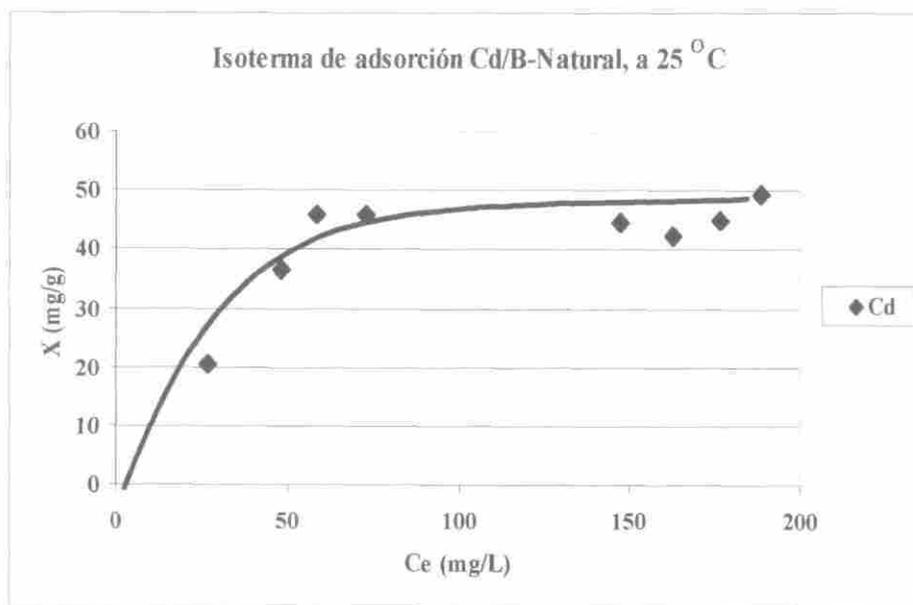


Figura 1

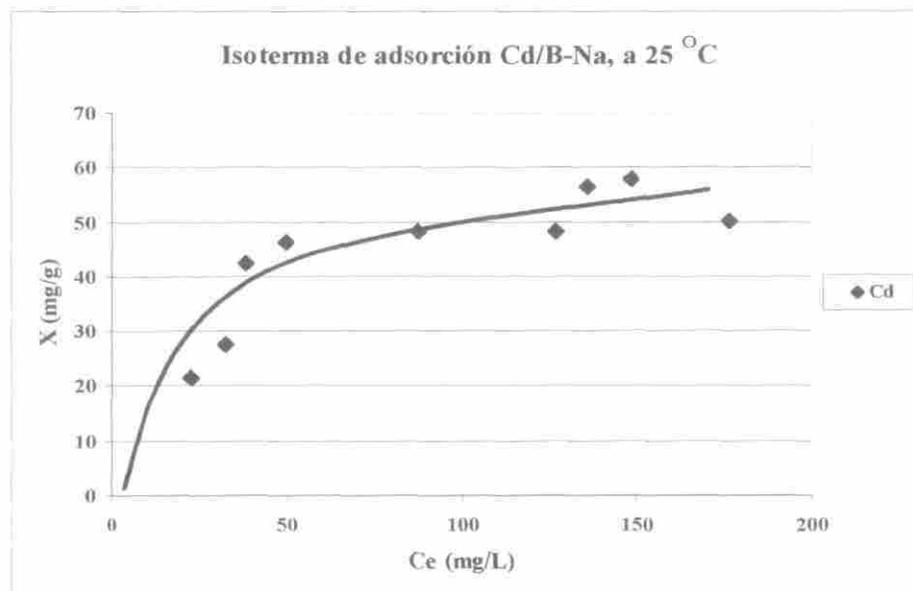


Figura 2

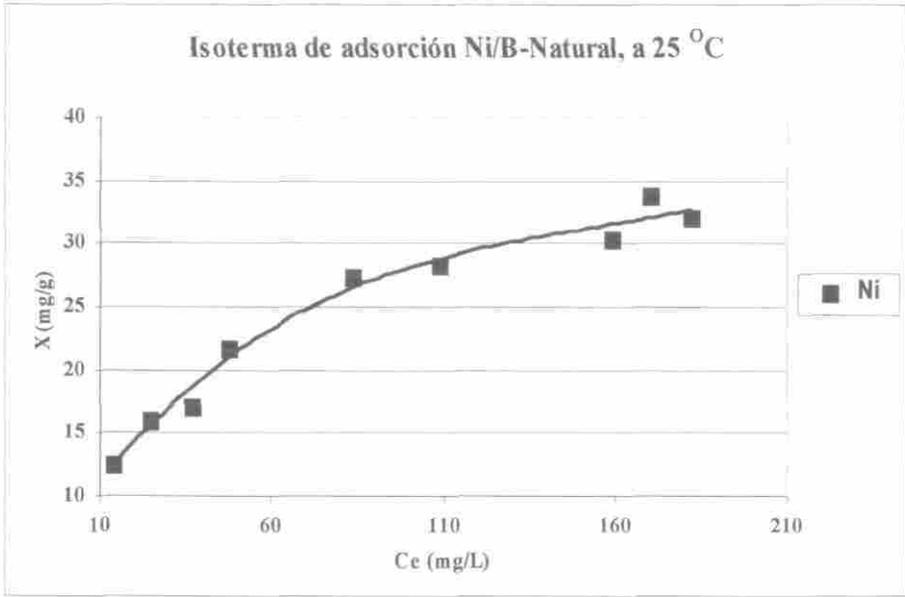


Figura 3

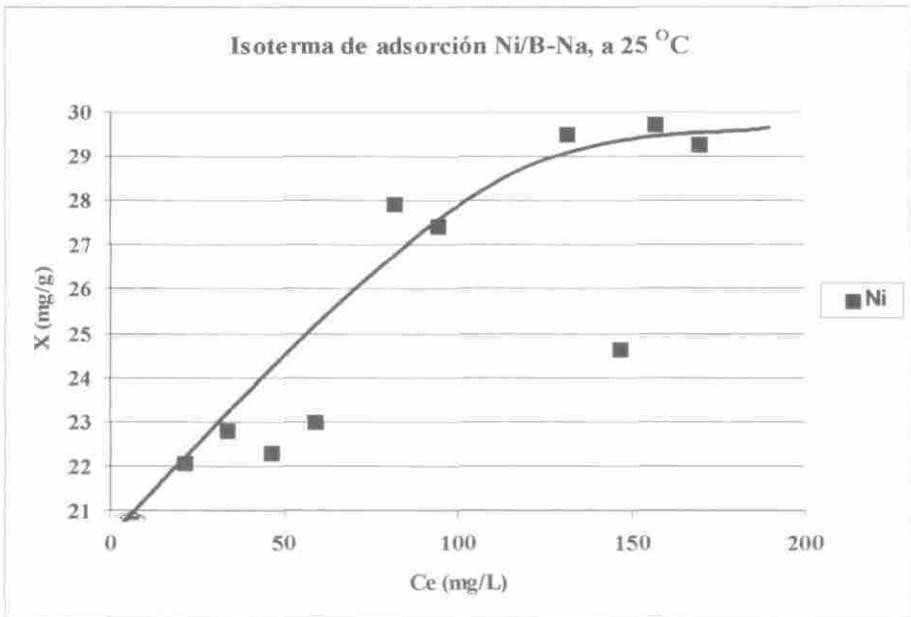


Figura 4

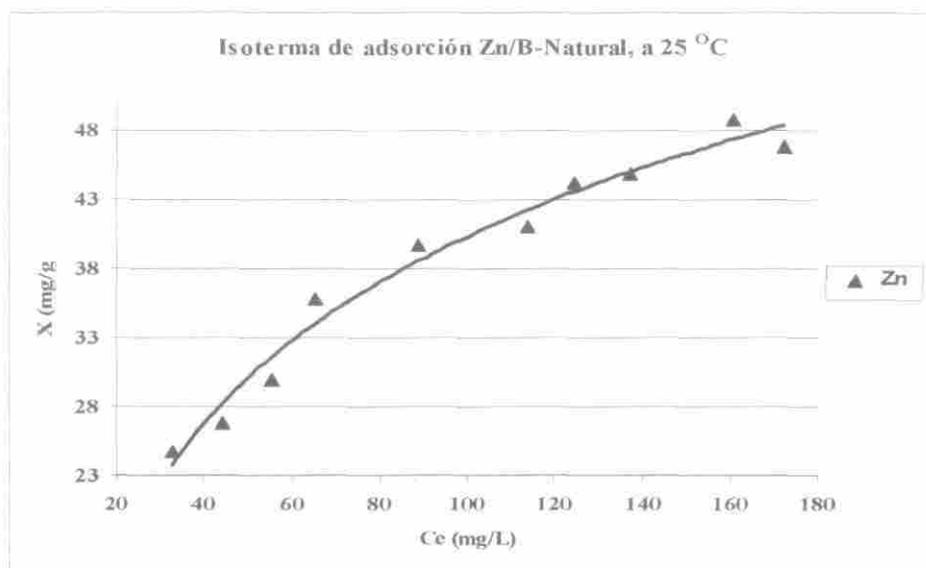


Figura 5

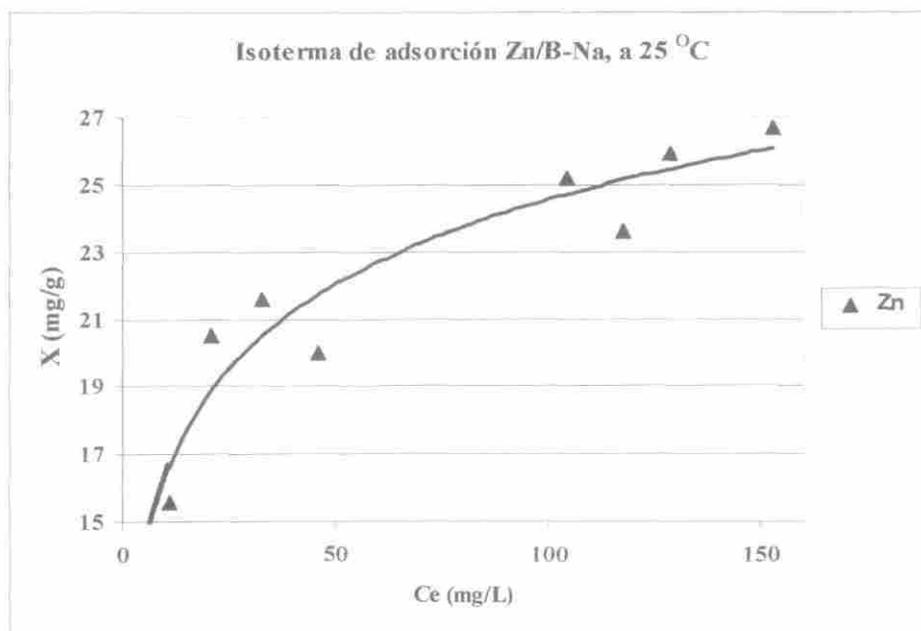


Figura 6

a que posee diferentes unidades, y que no es valor extrapolado, como el de K_{dm} , a dilución infinita.

El ajuste de los datos a la isoterma de Freundlich muestra coeficientes de correlación altos pero inferiores a los obtenidos con los modelos Langmuir y Bae-yens-Bradbury, además las constantes k y n no permiten calcular el valor de K_{dm} , parámetro escogido para cuantificar el grado de adsorción.

El coeficiente de correlación lineal para el ajuste de los datos experimentales a la isoterma de B.E.T. es bajo debido al rango de concentraciones estudiado, en efecto, algunos autores (21, 22) sostienen que el comportamiento lineal de esta isoterma está entre valores de 0,05 - 0,35 de C_e/C_0 , y en este trabajo, en todos los casos, esta relación fue superior a 0,4.

El principio HSAB (12, 13, 23, 24) establece que una base blanda ante dos ácidos, uno de tipo duro y otro blando, preferirá el blando, llegando incluso, si el ácido duro y la base blanda están unidos químicamente, a ser desplazado el ácido duro por el blando. Las arcillas se clasifican como bases de tipo blando (13), el cadmio como un ácido blando, mientras que el zinc y el níquel como ácidos de carácter intermedio, (según la clasificación de especies enunciada por Pearson (23)); en consecuencia el cadmio tenderá a ser retenido más fuertemente por la arcilla que los metales zinc y níquel.

Analizando los valores de K_{dm} se encuentra una mayor adsorción de los tres metales sobre la bentonita homoiónica de sodio que sobre la natural, aunque en el

caso del cadmio no se encuentra una diferencia muy grande y se tiene mayor incertidumbre. Igualmente los valores de K_{dm} indican que la adsorción sobre las dos bentonitas decrece en el siguiente orden: cadmio > zinc > níquel, que concuerda con el principio HSAB. Este principio también explica el hecho que la arcilla homoiónica de sodio adsorba en mayor extensión que la arcilla natural, puesto que el sodio es clasificado como ácido duro (12, 13, 23, 24), y la arcilla homoiónica presenta a este catión como único intercambiable, mientras la natural posee de hecho otros cationes, aparte del sodio, los cuales pueden no ser intercambiados por los metales cadmio, níquel y zinc con la facilidad con que lo es el sodio.

BIBLIOGRAFÍA

1. Allen S.J. *Use adsorbents removal pollut wastewater*. Edited by McKay Gordon, CRS. Boca Raton Florida. 1996.
2. Carter, D.E., Fernando, Q. *Chemical Toxicology. Part II. Metal Toxicity. J. Chem. Educ.* 1979, 56, 8, 490.
3. 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.
4. 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.

5. Baeyens, B., Bradbury, M. 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. *PSI-Ber.*, 95-11 (1995). Part III: Modelling. *PSI-Ber.* 1995, 95-10. Partes I-III.
6. Helios Rybicka, E., et al. Heavy metals sorption/desorption on competing clay minerals; an experimental study. *Appl. Clay Sci.* 1995, 9, 5, 369.
7. 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.
8. Volzone, C., Travani, E.L. Chromium (III) adsorption on Smectite from tanning wastewater. *J. Soc. Leather Technol. Chem.* 1996, 79, 5, 148. En C.A. 1996, 124, 10, 125960.
9. 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.
10. Díaz Peña, M., Ruig Montaner, A. *Química Física.* Ed. Alhambra. Cap. 26, p. 1094. 1975.
11. Osipow, L. *Surface Chemistry. Theory and Industrial Applications.* Reinhold Publishing Corporation. New York, Cap.2, p 23. 1962.
12. Puls, R., Bohn, H. Sorption of cadmium, nickel and zinc by kaolinite and montmorillonite suspensions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1988, 52, 1289.
13. 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.
14. 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.
15. Corredor Tarazona, Y., Pinzón Bello, J. Obtención de Arcillas Organofílicas. *Rev. Col. Quim.* 1994, 23, 1, 33.
16. Pinzón Bello, J., Requena Balsameda, J. Caracterización y estudio reológico de una bentonita colombiana. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio.* 1996, 35 (5), 337.
17. Pinzón Bello, J. Superficie específica de una bentonita mediante la adsorción de azul de metileno. *Rev. Col. Quim.* 1997, 26, 1, 1.
18. González Pradas, E., et al. Estudio de la superficie y de la textura de bentonitas homoiónicas. I. Superficie Específica y Porosidad. *An. Edafol. Agrobiol.* 1983, 3-4, 507.
19. Welcher, F. *The Analytical Uses of Ethylenediaminetetraacetic Acid.*

- Princeton, N. J., D. Van Nostrand, p. 150, 240. 1958.
20. Das, S.K., Chatterjee, M.K. Specific surface and heat of adsorption of some Indian clays by dye-adsorption technique. *Bull. Mater. Sci.* 1993, 16, 3, 205.
21. Adamson, A.W. *Physical Chemistry of Surfaces*. Second Edition. Interscience Publishers. New York. p. 584. 1967
22. Katz, M.J. An Explicit Function for Specific Surface Area. *Anal. Chem.* 1954, 26, 734.
23. Pearson, R.G. Hard and Soft Acids and Bases, Part I. Fundamental Principles. *J. Chem. Educ.* 1968, 45, 9, 581.
24. 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.