

ECUACIÓN DE VELOCIDAD PARA LA ADSORCIÓN SOBRE UNA BENTONITA

KINETIC LAW FOR THE ADSORPTION OVER A BENTONITE

David C. Rodríguez S., Germán D. Silva G. y Jorge Alejo Pinzón B.*

Recibido: 10/08/04 – Aceptado: 02/12/04

RESUMEN

Se estudió la adsorción de dodecilbencenosulfonato de sodio, a 25 °C, sobre arcillas organofílicas obtenidas tratando una bentonita del Valle del Cauca con iones hexadeciltrimetil amonio y hexadecilbencildimetil amonio. El proceso de adsorción es relativamente rápido. Igualmente, se estudió la adsorción de cadmio, níquel y zinc sobre la bentonita en estado natural y se encontró que este proceso es muy rápido. En todos los casos estudiados se cumple la ley cinética correspondiente al proceso reversible y a la ecuación de velocidad que incluye la superficie de adsorbente disponible para la adsorción y en la que todos los órdenes parciales son iguales a uno.

Palabras clave: Bentonita. compuestos organofílicos, velocidad de adsorción.

ABSTRACT

In this work, the relatively fast adsorption process of sodium dodecylbenzenesulfonate at 298 K over organophilic clays was studied. The clays used were

obtained by treatment of a bentonite from the Cauca Valley with hexadecyltrimethylammonium and hexadecylbenzylidimethylammonium ions. The adsorption of cadmium, nickel and zinc over the bentonite in its native state was also studied. Again, this process was found to be very fast. In all the cases studied, the kinetic law of a reversible process, and the rate law that includes the available adsorbent surface and partial orders equal to one are followed.

Key words: Bentonite, organophilic compounds, Adsorption rate.

INTRODUCCIÓN

El estudio de las variables que intervienen en el proceso de adsorción de sustancias en solución constituye un método de trabajo muy importante para la caracterización de los adsorbentes sólidos.

La bentonita es una arcilla del tipo montmorillonítico que debido a su estructura posee gran capacidad de adsorción, tanto en su estado natural como modificada mediante tratamientos químicos; esta

* Departamento de Química, Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia.
Correo electrónico: japinzonb@unal.edu.co

propiedad la hace especialmente atractiva como material de partida para numerosas aplicaciones, entre ellas la purificación de aguas contaminadas (1, 2, 3).

Las arcillas del tipo montmorillonítico, originalmente hidrofílicas, cuando se tratan con sales de amonio cuaternario se transforman en organofílicas, las cuales son puentes interesantes entre materiales orgánicos e inorgánicos (4). Estos materiales producen fenómenos tixotrópicos de amplia aplicación en diferentes campos de la industria, tales como: pinturas, tintas, grasas lubricantes y adhesivos.

Un compuesto organofílico es una arcilla a la cual se le han reemplazado sus cationes de cambio por iones de sales de amonio cuaternario. Se ha encontrado que este tipo de arcillas modificadas son capaces de retener compuestos aniónicos (5, 6).

En este trabajo se presenta un estudio cinético del proceso de adsorción, a 298 K, de dodecilsulfonato de sodio, DBS (un detergente aniónico), sobre una bentonita proveniente del Valle del Cauca, modificada al 100% de su capacidad de intercambio catiónico, con los iones: hexadeciltrimetil amonio (HTMA) y hexadecilbencildimetilamonio (HBDMA), que se representa respectivamente como: (B/HTMA) y (B/HBDMA). Igualmente se presenta un análisis del proceso de adsorción de iones cadmio, níquel y zinc sobre esta bentonita en su estado natural, (B/natural).

METODOLOGÍA

La bentonita empleada en este estudio proviene del departamento del Valle del

Cauca, la cual se caracterizó en trabajos anteriores (7, 8).

Las arcillas organofílicas se prepararon tratando la bentonita natural con bromuro de hexadeciltrimetil amonio (Sigma R.A.) y cloruro de hexadecilbencildimetil amonio (Chemicals, R.A.). A 100 ml de una dispersión de bentonita natural en agua destilada (100 g/l) se le agregaron 100 ml de solución de la sal de amonio cuaternario correspondiente en concentración 0,08 M, se agitó mecánicamente durante una hora, al cabo de la cual se realizó un lavado por decantación hasta fin de haluros, se secó a 100 °C por 24 horas, se molió y se tamizó en malla 120 (9, 10).

La velocidad de adsorción del dodecilsulfonato de sodio se midió mezclando, en una celda termostata a 25 °C y con agitación magnética, 100 ml de solución (concentración 100 mg/l), con 15 ml de dispersión del compuesto organofílico (en proporción de 1,67 g/l). En función del tiempo se separaron alícuotas de 10 ml mediante una jeringa que tenía un filtro de algodón (9, 10). La concentración de la solución de DBS se determinó utilizando el método colorimétrico recomendado por Harris (11).

La velocidad de adsorción de Cd, Ni y Zn se realizó, en la misma celda descrita, mediante la suspensión de 0,2 gr de arcilla en estado natural en 25 ml de solución del metal en estudio, con una concentración aproximada de 200 mg/l para cada uno de los tiempos seleccionados. El proceso se detuvo para cada medida por medio de una técnica de succión de una alícuota de 10 ml con una jeringa que tenía un filtro de algodón, y la concentración de los cationes se determinó por medio

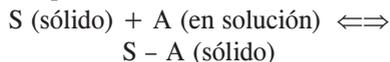
del método de titulación complexométrico con EDTA (12, 13, 14).

mg/l para el (B/HTMA) y 20,342 mg/l con el (B/HBDMA).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En las Figuras 1 y 2 se presentan los resultados de concentración en función del tiempo para la adsorción del (DBS), a 25 °C, sobre (B/HTMA) y (B/HBDMA), respectivamente.

El proceso de adsorción del adsorbato A sobre el adsorbente S se puede representar por la ecuación:



Con el objetivo de establecer la ecuación de velocidad para el proceso de ad-

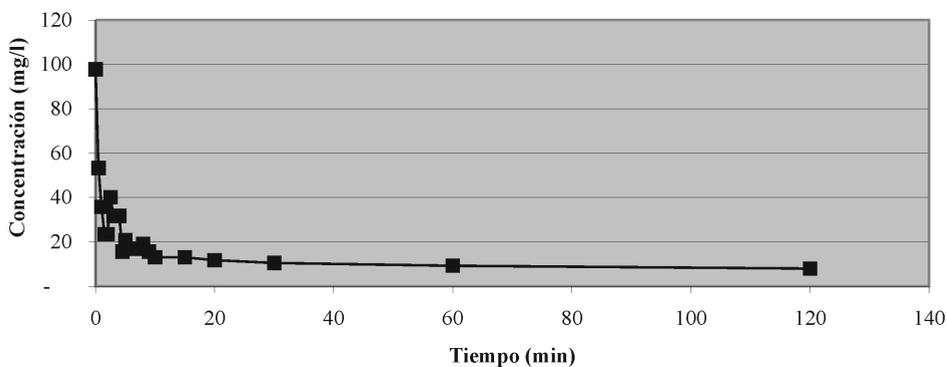


Figura 1. Cinética de adsorción de DBS sobre B/HTMA, a 298 K.

Se observa que el proceso de adsorción es relativamente rápido, alcanzándose el equilibrio en un tiempo aproximado de treinta minutos. Las concentraciones de (DBS), en el equilibrio son: 7,9798

sorción se partió de las conclusiones obtenidas por González Pradas et al. (15) y Valenzuela Calahorro et al. (16) en cuanto a que el orden de reacción con respecto a la concentración del adsorbato es igual a

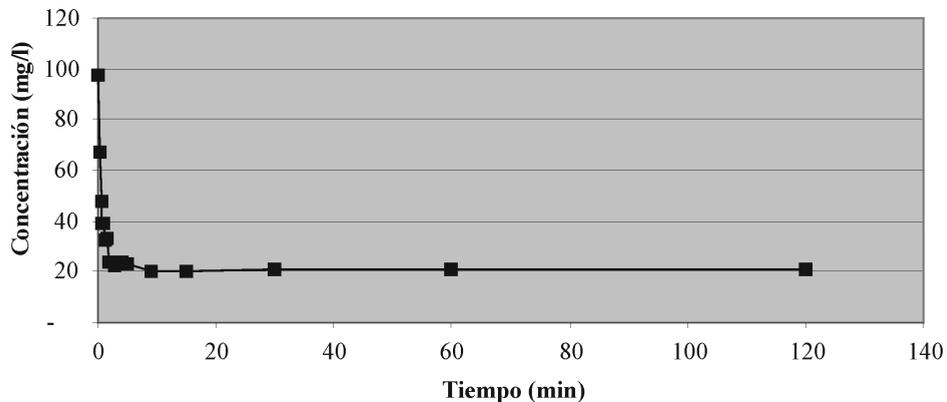


Figura 2. Cinética de adsorción de DBS sobre B/HBDMA, a 298 K.

uno, tanto en bentonitas organofílicas como en vermiculitas.

Para determinar si la adsorción tiene lugar en forma irreversible o reversible se estudiaron las correspondientes ecuaciones cinéticas de primer orden, es decir:

1. Proceso irreversible:

$$-(dA/dt) = KA \quad (1)$$

Integrando se obtiene:

$$\ln A = \ln A_o - Kt \quad (2)$$

A y A_o son las concentraciones del adsorbato al tiempo t y t_o, respectivamente, y K la constante específica de adsorción.

2. Proceso reversible:

a) Ecuación de velocidad que no incluye la superficie del adsorbente disponible para la adsorción:

$$(dA/dt) = -K_1 A + K_2 X \quad (3)$$

donde: X es la cantidad de adsorbato adsorbida al tiempo t por unidad de adsorbente (en mg/g), y es igual a (A_o - A) (v/m), v es el volumen de la solución de adsorbato y m la cantidad de adsorbente (dado que en este trabajo se tomó v = 0,1 l y m = 0,1 gr, esta relación es igual a 1 l/g); K₁ y K₂ son las constantes específicas de adsorción y desorción, respectivamente. La integración conduce a:

$$\ln (A - A_{eq}) = \ln (A_o - A_{eq}) - (K_1 + K_2)t \quad (4)$$

A_{eq} corresponde a la concentración en el equilibrio.

b) Ecuación de velocidad que involucra el área de adsorbente disponible para la adsorción:

$$-(dA/dt) = K_1 A (X_m - X) - K_2 X \quad (5)$$

donde: X_m es la cantidad de adsorbato (en mg/g), necesaria para formar una monocapa y se determina mediante un expe-

rimento aparte, en condiciones análogas, aplicando la ecuación de la isoterma de Langmuir. La constante K₁ se calcula teniendo en cuenta que al tiempo cero la ecuación (5) se convierte en:

$$-(dA/dt)_o \cong K_1 A_o X_m = V_o$$

de donde se despeja el valor de K₁. La velocidad inicial, V_o, se encuentra empleando la parte inicial de la curva C vs t correspondiente. Es decir:

$$-(dA/dt)_o = (A_1 - A_o)/t_1$$

La constante K₂ es igual a K₁/K_{equilibrio}. Esta constante de equilibrio se calcula igualmente por medio de la isoterma de Langmuir. Reemplazando el valor de X en la ecuación (5) y reagrupando, se tiene:

$$(dA/dt) = K_2 A_o (v/m) + [K_1 A_o (v/m) - K_1 X_m - K_2 (v/m)] A - K_1 A^2$$

o también:

$$(dA/dt) = \alpha + \beta A + \gamma A^2$$

donde: $\alpha = K_2 A_o (v/m)$, $\beta = [K_1 A_o (v/m) - K_2 (v/m) - K_1 X_m]$; $\gamma = K_1 (v/m)$

Integrando se tiene:

$$\ln [(A + J)/(A + P)] = tq^{1/2} + \ln [(\beta - q^{1/2})/(\beta + q^{1/2})] \quad (6)$$

donde: $q = \beta^2 - 4\alpha\gamma$; $J = (\beta - q^{1/2})/2\gamma$; $P = (\beta + q^{1/2})/2\gamma$

En el ajuste de los datos a las diferentes ecuaciones de velocidad, se descartaron aquellos ubicados en la parte plana de la función concentración vs tiempo (representadas en las Figuras 1 y 2), y los 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 Tablas 1 y 2 se dan los datos de concentración de DBS vs tiempo empleado para el estudio cinético de la adsorción.

Tabla 1. Cinética de adsorción de DBS sobre HBTMA

Tiempo (s)	C (mg/l)
0	97,777
30	53,330
150	40,120
180	31,687
210	31,687
420	16,933
480	19,025
540	15,634
600	13,056

En la Tabla 3 se dan los valores de V_0 , X_m , $K_{equilibrio}$, K_1 y K_2 para las bentonitas organofílicas estudiadas.

Tabla 2. Cinética de adsorción de DBS sobre HBDMA

Tiempo (s)	C (mg/l)
0	97,777
20	67,281
30	47,961
60	39,263
80	32,518
100	33,073
140	23,531
160	22,197
180	23,531

evidente que para las dos bentonitas organofílicas el peor ajuste lo presenta la ecuación (2) y el mejor corresponde a la

Tabla 3. Parámetros cinéticos para la adsorción de DBS sobre HTMA y HBDMA

Adsorbente	V_0 (mg/l)	X_m (mg/g)	$K_{equilibrio}$ (l/mg)	K_1 (g/mgs)	K_2 (g/l)
HTMA	1,4816	215,52	0,12211	$7,0308 \times 10^{-5}$	$5,7580 \times 10^{-4}$
HBDMA	30,496	170,36	0,065222	$1,8308 \times 10^{-3}$	$2,8070 \times 10^{-2}$

Para establecer la ecuación de velocidad que describa apropiadamente el proceso de la adsorción se calculan, con los datos experimentales, las variables correspondientes a las funciones lineales: $\ln A$ vs t ; $\ln (A_t - A_{eq})$ vs t y $\ln [(A + J)/(A + P)]$ vs t , dadas por las ecuaciones (2), (4) y (6) respectivamente, y mediante el método de los mínimos cuadrados se determina cuál de ellas presenta el mejor ajuste. El coeficiente de determinación r^2 , la desviación estándar del ajuste S y el estadístico F obtenidos al ajustar los datos experimentales se describen en la Tabla 4.

Analizando los parámetros estadísticos para las tres ecuaciones cinéticas, es

ecuación (6). Es evidente también que el coeficiente de determinación para ambos adsorbentes es prácticamente igual en el ajuste de las ecuaciones (4) y (6); pero considerando la desviación estándar y el valor de F se deduce que definitivamente la ecuación (6) es la de mejor ajuste y en consecuencia, la velocidad de adsorción se describe adecuadamente por medio de la ecuación (5).

Conviene señalar, por otra parte, que si el proceso estudiado responde a la ley cinética definida por la ecuación (5), se debe cumplir en el equilibrio:

$$\begin{aligned}
 - (dA/dt) &= K_1 A (X_m - X) - \\
 K_2 X &= 0
 \end{aligned}$$

Tabla 4. Parámetros estadísticos para el ajuste a la función lineal de las ecuaciones de velocidad

Adsorbente	Ecuación de velocidad(integrada)	r ²	Desviación estándar	Estadístico F
HTMA	2	0,9127	0,2076	73,16
	4	0,9491	0,2251	130,53
	6	0,9589	0,1520	163,32
HBDMA	2	0,8766	0,1909	49,73
	4	0,9443	0,3252	118,67
	6	0,9475	0,1665	126,43

expresión que se puede reagrupar para obtener la ecuación:

$$\frac{(A/X)}{(A/X_m)} = \frac{(1/[K_1 / K_2] X_m)}{(A/X_m)} + \quad (7)$$

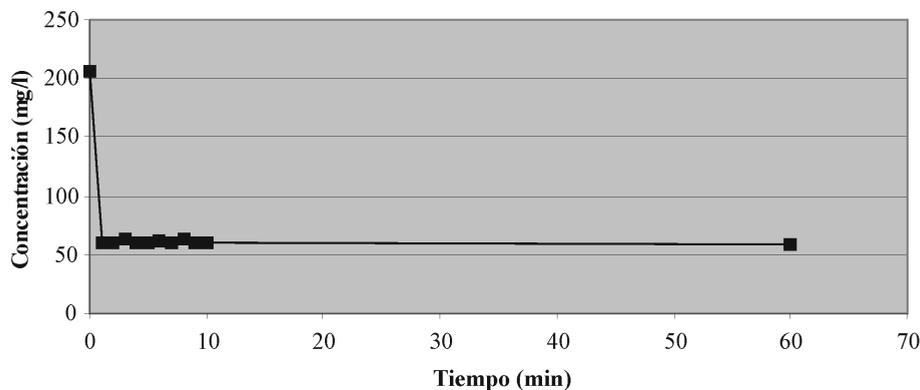
la cual coincide con la ecuación de la isoterma de Langmuir. Dado que el proceso de adsorción de DBS sobre los adsorbentes (B/HTMA) y (B/HBDMA) cumple de manera satisfactoria la isoterma de Langmuir (ver Tabla 5), se comprueba que la ley cinética para este proceso de adsorción se describe adecuadamente mediante la ecuación (5).

En las Figuras 3, 4 y 5 se presentan los resultados de la cinética de adsorción de Cd, Ni y Zn sobre la bentonita natural; es

evidente que el proceso es bastante rápido; en efecto, el equilibrio se alcanza en tan solo dos o tres minutos y por esta razón no es posible establecer la ley cinética empleando las ecuaciones (2), (3) o (6).

Sin embargo, teniendo en cuenta que el proceso de adsorción de Cd, Ni y Zn, sobre la bentonita natural cumple satisfactoriamente la isoterma de Langmuir (ver Tabla 5), se puede concluir que la ecuación (5) describe apropiadamente la ley cinética para este proceso.

Es interesante hacer notar que la misma ecuación de velocidad describe el proceso de adsorción tanto para el caso del sistema compuesto aniónico-bentonita


Figura 3. Cinética de adsorción de cadmio/bentonita natural, a 298 K.

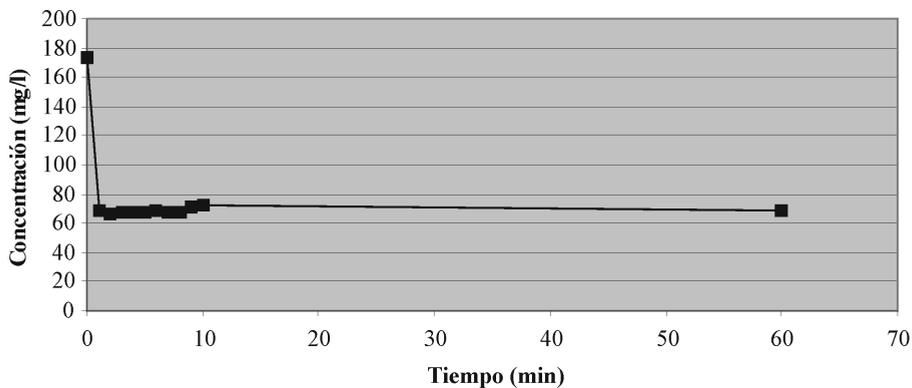


Figura 4. Cinética de adsorción de níquel/bentonita natural, a 298 K.

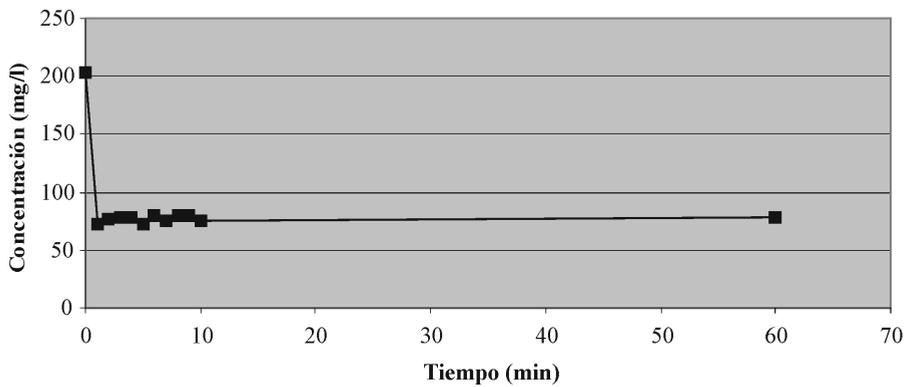


Figura 5. Cinética de adsorción de zinc/bentonita natural, a 298 K.

organofílica, como para el de ión metálico-bentonita natural.

Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Valenzuela Calahorro et al. (16) para la adsorción de Dimetoato sobre vermiculitas homioiónicas.

CONCLUSIONES

El proceso de adsorción, a 25 °C, de dodecilsulfonato de sodio sobre los adsorbentes (B/HTMA) y (B/HBDMA) y de Cd, Ni y Zn sobre la bentonita natural, cumple la ley cinética correspondiente al proceso reversible y a la ecuación de ve-

locidad que incluye la superficie de adsorbente disponible para la adsorción y en la que todos los órdenes parciales son iguales a uno.

Tabla 5. Valores del coeficiente de correlación lineal: r para el ajuste a la isoterma de Langmuir

Adsorbente	Adsorbato	r
B/HTMA	DBS	0,998
B/HBDMA	DBS	0,996
B/Natural	Cd	0,981
B/Natural	Ni	0,995
B/Natural	Zn	0,994

BIBLIOGRAFÍA

1. Deriberé, M.; Esme, A. (1952). *La bentonita*. Las arcillas coloidales y sus usos. Aguilar: Madrid.
2. González-Pradas, E.; Villafranca-Sánchez, M.; Cantón-Ruiz, F.; Socías-Vicianá, M.; Fernández-Pérez, M. (1994). *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **59**, 289-295.
3. Gutiérrez, M.; Fuentes, H. A. (1993). *Waste Management.* **13**, 327-332.
4. Hauser, E. A. (1950). *Colloid Chemistry. Theoretical and Applied.* J. Alexander (ed.) vol. VII. Reinhold Publishing Corporation: New York. pp. 431-441.
5. Klumpp, E.; Heitmann, H. Schwurger, M. I. (1993). *Coll. Surf. A.* **78** (1-2): 93-98.
6. Capovilla, L.; Labbe, P.; Reverdy, G. (1991). *Langmuir.* **7** (10): 2000-2003.
7. Corredor, Y.; Pinzón, J. (1994). *Rev. Col. Quim.* **23** (1): 33-44.
8. Pinzón-Bello J.; Requena-Balmaseda, J. (1996). *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio.* **35** (5): 337-344.
9. Rodríguez, D. C. (1998). Adsorción de dodecilsulfonato de sodio sobre bentonitas organofílicas. Tesis de grado (químico). Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Ciencias, Departamento de Química, Bogotá.
10. Rodríguez D. C.; Pinzón J. A. (2001). Adsorption of sodium dodecylbenzene sulfonate on organophilic bentonites. *Applied Clay Science.* **18**, 173-181.
11. Harris, J. C. (1943). Colorimetric determination of alkylbenzene sulfonates. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **15** (4): 245-256.
12. Silva, G. D. (1998). 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.
13. Silva G. D.; Pinzón J. A. (1999). Aplicación de la isoterma de Langmuir a la adsorción competitiva de cadmio, níquel y zinc sobre una bentonita. *Rev. Col. Quim.* **28** (2): 25-36.
14. Silva G. D.; Pinzón J. A. (1999). Estudio de la adsorción de cadmio, níquel y zinc sobre una bentonita natural y homioónica de sodio. *Rev. Col. Quim.* **28** (2): 37-47.
15. González Pradas et al. (1983). Retención de parathion en bentonitas homioónicas. I Cinética del proceso. *An. Edaf. y Agrol.* (3-4): 483-490.
16. Valenzuela Calahorro et al. (1989). Retención de dimetoato por vermiculitas homioónicas. I Cinética del proceso. *An. Edaf. y Agrol.* (5-12): 543- 556.