

Modelos cinéticos de adsorción de Cadmio en suelos de Venezuela

Kinetics models of adsorption soil of Cadmium in soil of Venezuela

Nereida Sánchez Silva

Palabras clave: difusión, cinética, cadmio, suelo

Key words: diffusion, kinetics, cadmium, soil

RESUMEN

El proceso de adsorción de contaminantes puede ser descrito por tres modelos de adsorción: el modelo de transferencia de masa por difusión, la cinética de reacción, o una combinación de ambos mecanismos. Usualmente, la propuesta de un solo mecanismo no es suficiente para definir la cinética de adsorción, ya que éste puede cambiar durante el tiempo en el cual se realiza el experimento. En este trabajo se estudió la cinética de adsorción de cadmio [Cd] en dos suelos de uso agrícola de Venezuela, identificados como Mariara y El Tigre. Para el análisis del modelo de difusión se utilizaron las aproximaciones de Vermeulen y Paterson. Estas ecuaciones se ajustaron a los datos mediante un análisis de regresión no lineal por mínimos cuadrado, empleando el algoritmo Levenberg-Marquardt y para el análisis de la cinética de reacción se utilizaron cuatro modelos cinéticos, el de Pseudo Primer Orden, Elovich, Potencial Fraccionaria y Difusión Parabólica. En los dos suelos, el proceso de adsorción de cadmio puede ser descrito por la combinación de dos mecanismos: difusión intraparticular y el modelo Difusión Parabólica.

ABSTRACT

The adsorption of contaminants in the soil can be described by adsorption three models: model diffusional mass transfer, reaction kinetics, or a combination of both mechanisms. Usually, one proposed mechanism is not sufficient to define the kinetics of adsorption, as this may change during the time in which the experiment is performed. In this study the adsorption kinetics of cadmium (Cd) was studied in two soils of agricultural use of Venezuela, identified as Mariara and El Tigre. For analysis of the diffusion model approximations were used Vermeulen and Paterson. These equations were fitted to the data using an analysis of nonlinear least square regression using the Levenberg-Marquardt algorithm and the analysis of four reaction kinetics kinetic models, the pseudo first order, Elovich, Fractional potential were used parabolic diffusion. In the two soils, cadmium adsorption process can be described by the combination of two mechanisms: intraparticle diffusion, and model parabolic diffusion.

INTRODUCCIÓN

Para identificar los mecanismos responsables del proceso de adsorción de metales pesados en suelos se realizan ensayos en donde se pone en contacto el suelo con una solución enriquecida del metal y se determina la cantidad del contaminante adsorbido en distintos lapsos de tiempo. Para definir exactamente el mecanismo, se grafica la cantidad del cadmio adsorbido en función de la raíz cuadrada del tiempo de contacto del suelo con el metal. Esta prueba se conoce como prueba $t^{1/2}$ (Ho et al., 2000). Si se genera una línea recta que pase por el origen, el modelo de difusión es el que mejor explicará el proceso de adsorción, en caso contrario el modelo cinético. El equilibrio de adsorción

se alcanza cuando después de un tiempo determinado, no se observan diferencias significativas entre las cantidades del metal adsorbido por el suelo. Si el equilibrio se alcanza en tres (03) horas el modelo cinético es el que mejor explica el proceso de adsorción, si se alcanza en un lapso mayor a veinticuatro (24) horas, el modelo de difusión, y en el lapso comprendido entre las tres (03) y veinticuatro (24) horas, ambos procesos participan en la cinética de adsorción del metal en el suelo (Ho et al., 2000). El objetivo de este trabajo fue determinar el mecanismo que prevalece en el proceso de adsorción de cadmio en los suelos estudiados.

MATERIALES y MÉTODOS

Los suelos Mariara y El Tigre presentan diferencias de textura, materia orgánica y capacidad de intercambio catiónico. El suelo El Tigre presenta un alto contenido de partículas gruesas (arena) mientras que en el suelo Mariara, predominan partículas finas (arcillas); que le confiere una alta superficie específica y con ello una amplia superficie de reacción. Ambos suelos son ligeramente ácidos (pH Mariara = 6,0; pH El Tigre = 6,2), y el contenido de materia orgánica, es medio (2,1-4,0%) en el suelo Mariara y bajo (0,4%) en el suelo El Tigre. La CIC del suelo Mariara (19,6) fue cinco veces mayor que en el suelo El Tigre (3,1) (Sánchez et al., 2011).

Para determinar la cinética de adsorción de cadmio en estos suelos se realizaron pruebas de ensayo por carga a escala de Laboratorio, en las que se agitaron mezclas de una cantidad definida de suelo no contaminado con un volumen determinado de soluciones enriquecidas con Cd durante diferentes tiempos de contacto. Para ello se colocó 1 g de muestra de suelo y 20 mL de solución de CdCl_2 , equivalente a 20 mg Cd.L^{-1} preparada en una matriz de 0,01M de CaCl_2 para mantener constante la fuerza iónica del medio durante el estudio de adsorción, en tubos de centrífuga de polipropileno de 50 mL. El pH de la solución se ajustó de acuerdo al pH de cada

suelo, con una variación de $\pm 0,03$ unidades, para ello se añadieron pequeñas cantidades de HCl $0,1 \text{ M.L}^{-1}$ ó NaOH $0,1 \text{ M.L}^{-1}$, según el caso. Se evaluaron tiempos de agitación de 30, 60, 120 y 240 min, tomando como referencia tiempos utilizados en otros estudios (Christensen, 1984; Ahumada et al., 1995). Se agitaron las muestras a 480 rpm, y se separaron del sólido una vez finalizado el tiempo de contacto establecido. Los sobrenadantes se filtraron a través de papel de filtro Whatman N° 42. La concentración de Cd en los sobrenadantes se determinó mediante espectroscopia de absorción atómica, en un equipo Perkin-Elmer 310 a una longitud de onda de 228,8 nm, con una relación de flujo aire:acetileno de (13,5:2). La concentración

de Cd adsorbido se calculó como la diferencia entre la cantidad de Cd en la solución inicial y la cantidad de Cd remanente en la solución después de haberse alcanzado el equilibrio (García-Miragaya y Page, 1978). Los experimentos se realizaron por triplicado. Los datos obtenidos permitieron realizar el análisis de varianza y la prueba de medias de Tukey para determinar la presencia o no de diferencias significativas entre los distintos tiempos de agitación y la adsorción de Cd en los suelos.

La selección del mecanismo que prevalece en el proceso de adsorción de cadmio en los suelos se realizó según el procedimiento descrito en la figura 1.

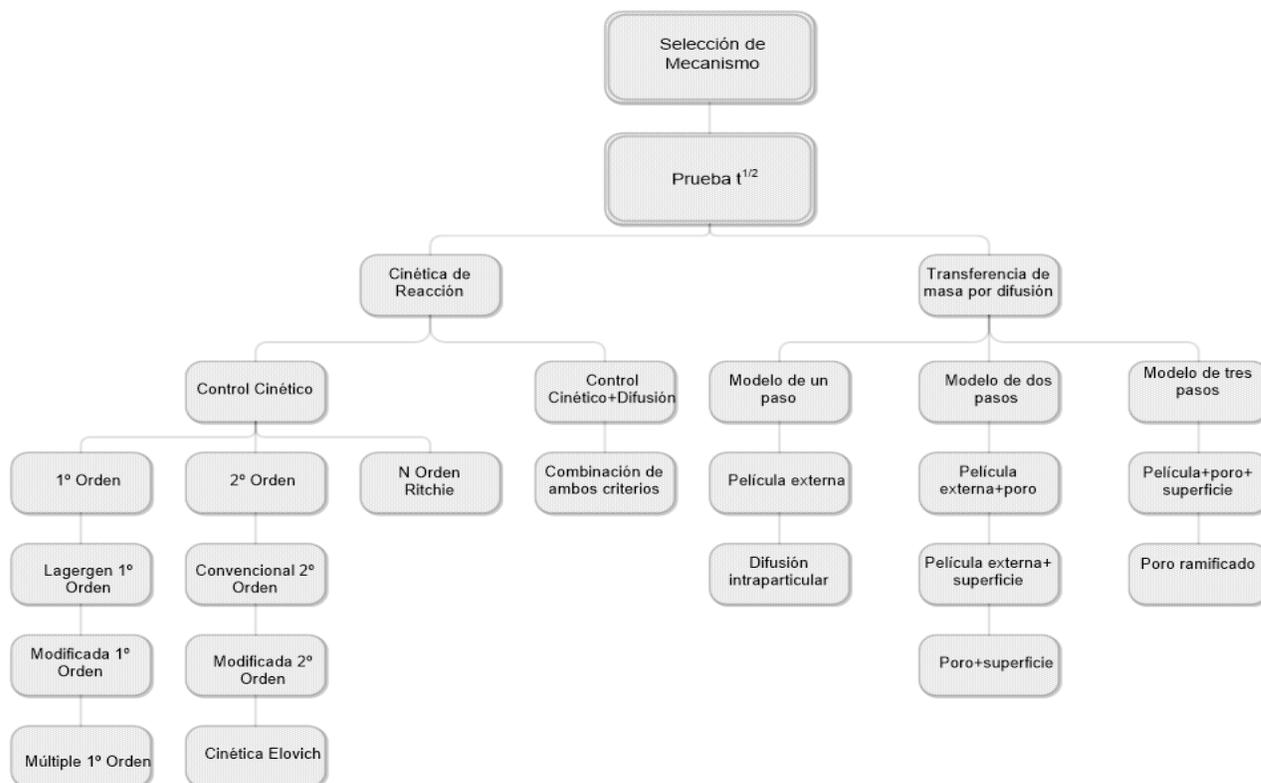


Figura 1. Selección del mecanismo de adsorción de cadmio en el suelo

La evaluación del mecanismo de difusión se realizó mediante las aproximaciones de Vermeulen y Paterson, mientras que la de cinética de reacción se realizó mediante los modelos de Pseudo Primer Orden, Elovich, Potencial Fraccionaria y Difusión Parabólica. Estas ecuaciones se ajustaron a los datos experimentales por medio un análisis de regresión no lineal por mínimos

cuadrado, empleando el algoritmo Levenberg-Marquardt. Para ello se utilizó el programa SPSS 19. En el ajuste de estas aproximaciones fueron requeridos algunos parámetros los cuales se determinaron a partir de análisis de microscopía electrónica y análisis físicos y químicos realizados en una fase previa en estos suelos (Sánchez et al., 2011).

RESULTADOS y DISCUSIÓN

En la figura 2 se muestra que, en los suelos, la cantidad de Cd adsorbido aumenta rápidamente en los primeros treinta minutos del ensayo, y el sistema alcanza el equilibrio a los 120 minutos, momento a partir del cual no se observan cambios significativos en la cantidad de Cd adsorbido. En los dos suelos el análisis de varianza (ANAVAR) mostró la existencia de diferencias significativas ($p < 0,05$) en la cantidad de Cd adsorbido para los distintos tiempos de agitación estudiados, sin

embargo, la prueba de Tukey indicó que no hubo cambios significativos (95% de confianza) en la adsorción del metal después de un lapso de dos (2) horas de agitación, por lo que se seleccionó este valor como “tiempo óptimo de equilibrio” (Ver tabla 1).

Para dilucidar cuál de los modelos es el que controla la adsorción de cadmio en los suelos, se realizó la prueba de $t^{1/2}$. Los resultados de esta prueba se muestran en la figura 3.

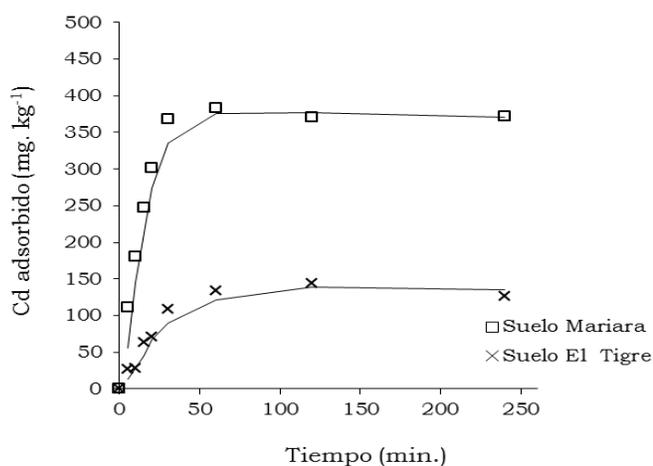
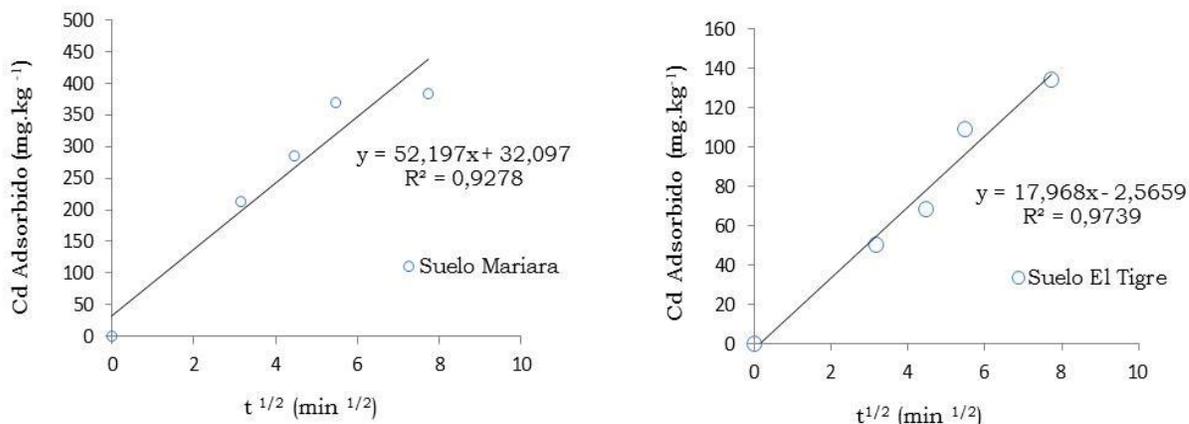


Figura 2. Cantidad de cadmio adsorbido por los suelos Mariara y El Tigre en función del tiempo de contacto con una solución enriquecida con cadmio

Tabla 1. Contenido Promedio de Cd Adsorbido por los suelos Mariara y El Tigre en función del tiempo

Tiempo	Cd Adsorbido (mg.kg ⁻¹)	
	Suelo Mariara	Suelo El Tigre
5	113,77 ^f	20,07 ^e
10	189,58 ^e	23,46 ^e
20	247,40 ^d	67,97 ^d
25	305,52 ^c	76,09 ^c
30	368,58 ^b	108,90 ^b
60	381,50 ^a	134,97 ^a
120	366,94 ^b	136,64 ^a
240	372,01 ^b	134,73 ^a

Valores seguidos por la misma letra no difieren significativamente entre si (Tukey, $p < 0,05$)

**Figura 3.** Cantidad de cadmio adsorbido en función de la raíz cuadrada del tiempo de contacto con el metal en los suelos Mariara y El Tigre

Con respecto al suelo Mariara, al trazar una línea recta a través de los puntos correspondientes a los primeros treinta (30) minutos de contacto del suelo con la solución de cadmio, se observa que la misma tiende a pasar por el origen, con un coeficiente de determinación ($R^2=0,977$). Este resultado es indicativo de un efecto significativo de la difusión de iones del metal dentro de los poros del suelo (Ho et al., 2000) y se explica por las características

que tiene este suelo, alta CIC y contenido medio de materia orgánica, que le confieren una alta superficie de contacto y afinidad por el metal presente en la solución del suelo, y por lo tanto la difusión intraparticular tiene un efecto significativo en el proceso de adsorción durante la fase inicial de contacto entre el suelo y el metal. No obstante, al trazar una línea recta a través de los puntos correspondientes a los primeros sesenta (60) minutos de contacto

del suelo con la solución de cadmio, se observa que la misma no pasa por el origen ($R^2=0,928$), por lo que la difusión intraparticular tiene un efecto significativo en el proceso de adsorción sólo durante la fase inicial de contacto entre el suelo y el metal. En el suelo El Tigre, después de treinta (30) minutos se observa un mejor ajuste de los datos a una línea recta que tiende a pasar por el origen, con un coeficiente de determinación ($R^2=0,974$). Esto sugiere que el modelo de difusión intraparticular tiene un efecto apreciable en el proceso de adsorción de Cd en este sistema después de los treinta minutos de contacto del suelo con el metal. Estos resultados están en concordancia con los por Ocampo et al., 2013; Ramachandran y D'Souza, 1999; Ahumada et al., 1995, quienes indican que las curvas de velocidad en los procesos de adsorción de metales están divididas en dos etapas: una primera etapa rápida que tendría lugar en los primeros minutos de contacto y una segunda etapa más lenta, que tardaría en algunos casos varias horas. El bajo contenido de materia orgánica y baja CIC en el suelo El Tigre le confieren poca afinidad por el metal en la solución del suelo y aumenta la resistencia a la difusión en la película adyacente a las partículas del mismo.

Como en ambos suelos el equilibrio se alcanza dentro de las primeras tres (03)

horas y la representación gráfica de Cd adsorbido en función de $t^{1/2}$ es una línea recta que no pasa por el origen, en los primeros treinta minutos en el suelo Mariara y después de los treinta minutos en el suelo El Tigre se plantea que el proceso de adsorción de cadmio en ambos suelos puede ser explicado por la combinación de los mecanismos de transferencia de masa por difusión y de cinética de reacción. Para determinar los coeficientes de difusión del metal se procedió a resolver la ecuación de difusión, empleando las aproximaciones de Vermeulen y de Paterson. En el suelo Mariara el diámetro promedio de partícula es de 0,025 cm y el coeficiente de partición w fue 0,33, mientras que para el suelo El Tigre el diámetro promedio fue de 0,05 cm y el coeficiente de partición 0,33. Los valores del diámetro promedio de las partículas se obtuvieron mediante un análisis de EDX de las muestras de suelo y los valores de "w" se determinaron a partir de las concentraciones de cationes cambiables y la CIC de cada suelo. El ajuste de los datos por análisis de regresión no lineal por mínimos cuadrado alas aproximaciones de Vermeulen y de Paterson se muestran en la figura 4. En la tabla 2 se muestran los coeficientes de difusión obtenidos por ambas aproximaciones.

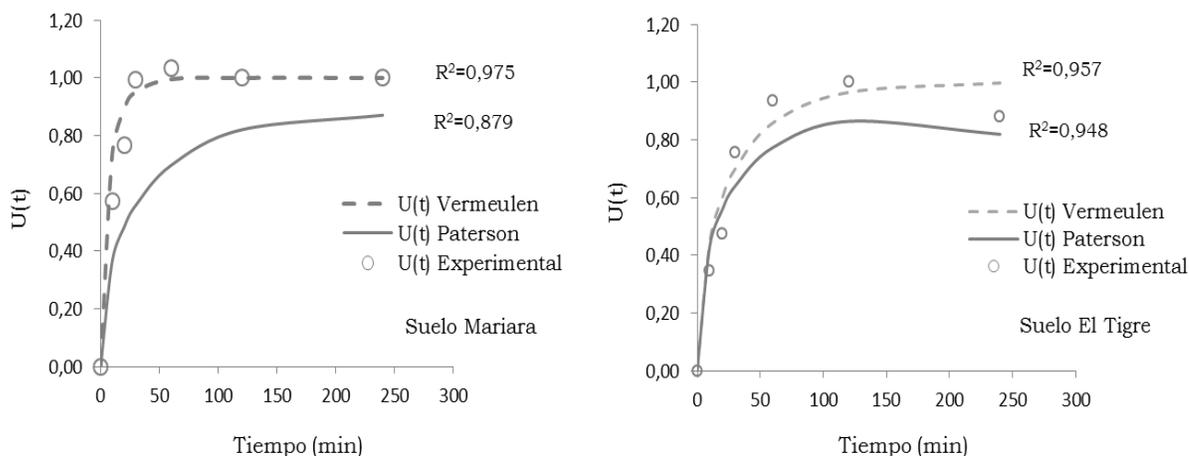


Figura 4. Conversión fraccional en equilibrio de iones Cd^{2+} ($U(t)$), en función del tiempo, ajustada a los modelos de Vermeulen y Paterson, para los suelos Mariara y El Tigre

Tabla 2. Coeficientes de difusión de Vermeulen y Paterson. Suelos Mariara y El Tigre

Modelo de Difusión	D_s ($cm^2 \cdot min^{-1}$)	
	Suelo Mariara	Suelo El Tigre
Vermeulen	$1,850 \times 10^{-8}$	$2,36 \times 10^{-8}$
Paterson	$2,178 \times 10^{-9}$	$1,47 \times 10^{-8}$

Se observa que el coeficiente de difusión de cadmio en el suelo El Tigre, tanto por la aproximación de Vermeulen como por Paterson fue 1,27 y 6,8 veces mayor que las aproximaciones obtenidas para los coeficientes de difusión del suelo Mariara. La diferencia entre estos valores puede estar relacionada con los distintos tamaños de poro presentes en cada suelo. La presencia de poros más grandes en el suelo El Tigre, permiten que la difusión intraparticular por diferencia de concentraciones, tenga un efecto mayor en el proceso de adsorción de Cd en este sistema.

Con la finalidad de establecer la influencia del modelo cinético de reacción sobre la adsorción de Cd en los suelos, se evaluaron

cuatro modelos cinéticos, el de Pseudo Primer Orden, Elovich, Potencial Fraccionaria y Difusión Parabólica. Los parámetros de adsorción de Cd en estos suelos, basados en las ecuaciones de Freundlich y Langmuir fueron obtenidos en una fase previa (Sánchez et al., 2011). En la tabla 3 se muestran las constantes cinéticas de los modelos cinéticos evaluados. Los valores más altos de R^2 y los valores más bajos de STD son indicadores del mejor ajuste de los datos al modelo en cuestión.

En el suelo Mariara, los datos experimentales mostraron un buen ajuste con los valores predichos por el modelo de Pseudo Primer Orden en todo el intervalo de tiempo en que se realizó el experimento,

a diferencia del suelo El Tigre, en donde el modelo no se ajustó en su totalidad. Cabe destacar que los modelos de Primer Orden permiten describir las reacciones en la interfase sólido-solución del suelo en una primera etapa rápida de reacción seguida por una etapa más lenta. Varios investigadores asocian este comportamiento con la accesibilidad del adsorbato por los sitios del adsorbente, en donde los sitios externos del adsorbente son de fácil accesibilidad, mientras que los sitios internos son difícilmente accesibles (Ahumada et al., 1995; Cortés, 2007). A pesar de que el modelo de Pseudo Primer Orden se ajusta a los datos de cinética de adsorción de cadmio en el suelo Mariara, no es recomendable para describir el proceso de adsorción en sistemas heterogéneos (Cortés, 2007). En cuanto al modelo de Elovich, no se obtuvo un buen ajuste de los datos experimentales de la cinética de adsorción de Cd en los suelos Mariara y El Tigre con los predichos por este modelo. Los coeficientes de correlación fueron bajos ($R^2=0,904$ Mariara y $R^2=0,746$ El Tigre), comparados con los obtenidos para los otros modelos. El modelo de Potencia Fraccionaria se ha utilizado en la descripción de procesos de adsorción y desorción de iones metálicos en superficies heterogéneas (Wen et al., 2006). En el estudio de ambos suelos se observó una buena correlación entre los datos experimentales y los predichos por este modelo, no obstante, la ecuación potencial es empírica y no proporciona información del mecanismo de adsorción.

Por último, el proceso de adsorción de cadmio en los suelos Mariara y El Tigre mostró un buen ajuste de los datos experimentales con los valores predichos por el modelo de Difusión Parabólica ($R^2=0,98$).

Al comparar los resultados obtenidos en los modelos descritos previamente, el modelo de Difusión Parabólica describe mejor el proceso de adsorción de cadmio en ambos suelos, referido obviamente al intervalo de tiempo considerado en el estudio. Estos resultados son concordantes con los obtenidos por otros investigadores (Ho y McKay, 2002; Krishnamurti, et al., 1999), para describir la cinética de adsorción y desorción de iones en suelos y arcillas. En el suelo Mariara la data se ajusta mejor a tiempos de cinética cortos, en los modelos de Pseudo Primer Orden ($R^2=0,989$) y de Difusión Parabólica ($R^2=0,980$) mientras que en el suelo El Tigre, son los modelos de Difusión Parabólica y Potencia Fraccionaria. Dada la heterogeneidad del sistema suelo, se sugiere el modelo de Difusión Parabólica para describir la cinética de adsorción de cadmio en estos dos sistemas.

Tabla 3. Coeficientes de determinación (R^2) y error estándar (STD) de modelos cinéticos empleados para el ajuste de los datos de adsorción de Cd en dos suelos venezolanos, mediante una regresión no lineal

Suelo	Constantes cinéticas	Pseudo Primer Orden	
		R^2	STD
Mariara	$K_L=0,00992 \text{ h}^{-1}$	0,989	1E-08
El Tigre	$K_L= -4,4816 \text{ h}^{-1}$	0,557	1E-08
Suelo	Constantes cinéticas	Difusión Parabólica	
		R^2	STD
Mariara	$K_1=288,98$ $K_2=117,76$	0,980	1E-08
El Tigre	$K_1=181,141$ $K_2=-57,89$	0,956	1E-08
Suelo	Constantes cinéticas	Elovich	
		R^2	STD
Mariara	$\alpha= 23727,365$ $\beta= 0,0313464$	0,904	1E-08
El Tigre	$\alpha= 45338,376$ $\beta=0,0792147$	0,746	1E-08
Suelo	Constantes cinéticas	Potencia fraccionaria	
		R^2	SE
Mariara	$k=409,56$ $m=2,974$	0,963	1E-08
El Tigre	$k=135,53$ $m=2$	0,978	1E-08

CONCLUSIONES

El proceso de adsorción de cadmio en los suelos Mariara y El Tigre puede ser explicado por la combinación de los mecanismos de difusión y cinética de reacción. En ambos suelos el paso limitante en la cinética de adsorción de cadmio es la difusión intraparticular. Los valores de los coeficientes de difusión mediante la aproximación de Vermeulen para los suelos Mariara y El Tigre son de $1,85 \times 10^{-8}$ y $2,36 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$ respectivamente.

Con respecto a la influencia de la cinética de reacción sobre el mecanismo de adsorción de Cd en el suelo, en el suelo Mariara los modelos de Pseudo Primer Orden ($R^2=0,989$) y de Difusión Parabólica ($R^2=0,980$) ajustan mejor a los datos a tiempos de cinética cortos, mientras que en el suelo El Tigre, son los modelos de difusión parabólica y Potencia Fraccionaria. Dada la heterogeneidad de estos suelos, se sugiere el Modelo de Difusión Parabólica para describir la cinética del cadmio en estos suelos.

REFERENCIAS

- Ahumada, I., M. Salazar, I. Vergara y E. Schalscha, (1995). Influencia de la incorporación de sulfato y fosfato sobre la sorción y desorción de Cd en suelo de origen volcánico. *AgriculturaTécnica*, Chile, 55 (3-4): 257-261.
- Christensen, T. H. (1984). Cadmium soil sorption at low concentrations. I. Effect of time, cadmium load, pH and calcium. *Water Air Soil Pollut*, 21: 104-114.
- Cortés, R. (2007). *Efecto de la modificación de una zeolita natural mexicana en la sorción de cadmio y 4-clorofenol* (Tesis Doctoral). Universidad Autónoma del Estado de México, Facultad de Ingeniería, CIRA. Recuperado de <https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/Public/39/027/39027968.pdf>
- García-Miragaya, J. y Page, A.L. (1978). Sorption of trace quantities of cadmium by soils different chemical and mineralogical composition. *Water, air and soil pollution*, 9 (3): 289-299. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00280677>
- Ho, Y. S y McKay, G. (2002). Application of kinetics models to the sorption of copper (II) on to pear. *Adsorption Science and Technology*, 20 (8), 797-815. Recuperado de <http://dns2.asia.edu.tw/~ysho/YSHO-English/Publications/PDF/Ads%20Sci%20Tec20,%20797.pdf>
- Ho, Y. S., Ng, J.C y McKay, G. (2000). Kinetics of pollutant sorption by biosorbents. *Review. Separation and Purification Methods*, 29(2): 189-232. DOI: <https://doi.org/10.1081/SPM-100100009>
- Krishnamurti, G., Huang, P. y Kozak, L. (1999). Sorption and desorption kinetics of cadmium from soils: Influence of Phosphate. *Soil Science*, 164 (12): 888-898. DOI: <https://doi.org/10.1097/00010694-199912000-00002>
- Ocampo, R., Leyva, R., Flores, J. y Padilla, G. (2013). *Aplicación de modelos difusionales y modelos cinéticos en la interpretación de las cinéticas de adsorción de piridina sobre carbón activado granular*, Boletín del Grupo Español del Carbón, 30:6-10. Recuperado de <http://digital.csic.es/handle/10261/102702>
- Ramachandran, V. y D'Souza. T.J. (1999). Adsorption of cadmium by Indian soils. *Water, Air, and Soil Pollution*, 111 (1-2): 225-234. DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1005038325836>
- Sánchez, N.S., Subero, N. D y Rivero, C.R. (2011). Determinación de la adsorción de cadmio mediante isotermas de adsorción en suelos agrícolas venezolanos. *Acta Agronómica*, Universidad Nacional de Colombia: 190-197. Recuperado de https://revistas.unal.edu.co/index.php/acta_agronomica/article/view/27850
- Wen, D., Ho, Y.S. y Tang, X. (2006). Comparative sorption kinetic studies of ammonium onto zeolite. *Journal of Hazardous Materials*, B133: 252-256. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.10.020>

Autora

Nereida Sánchez Silva. Doctora en Ingeniería, Profesor Investigador Titular, Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9493-9753>

Email: nsanchez@uc.edu.ve

Recibido: 17-07-2018

Aceptado: 15-06-2018