



MX0500301

XVI Congreso Anual de la SNM y XXIII Reunión Anual de la SMSR
XVI SNM Annual Meeting and XXIII SMSR Annual Meeting
Oaxaca, Oaxaca, México, Julio 10-13, 2005 / Oaxaca, Oaxaca, México, July 10-13, 2005

Obtención de la Capacidad de Intercambio Catiónico de una Kaolinita Natural con Trazadores Radiactivos

Adriana Uribe Ibarra
Unidad Académica de Ciencias Químicas
Universidad Autónoma de Zacatecas
Adrya81@hotmail.com

Verónica E. Badillo Almaraz
Centro Regional de Estudios Nucleares
Universidad Autónoma de Zacatecas
ebadillo@cantera.reduaz.mx

Fabiola Monroy Guzmán
Departamento de Materiales Radiactivos
Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares
fmg@nuclear.inin.mx

Resumen

Una de las técnicas más utilizadas para la eliminación de los metales pesados presentes en sistemas de agua es utilizar fases minerales adsorbentes como zeolitas y arcillas, entre otras. Las arcillas son capaces de intercambiar fácilmente los iones fijados en la superficie exterior de sus cristales o bien los iones presentes en los espacios interlaminares de las estructuras, por otros existentes en las soluciones acuosas envolventes por lo que la Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC) se define como la suma de todos los cationes de intercambio que un mineral puede poseer independiente a las condiciones fisicoquímicas. La CIC equivale a la medida del total de cargas negativas del mineral por masa del sólido (meq/g). En este trabajo de investigación, se obtiene el valor de la CIC igual a 2.5 meq/100g, de una kaolinita natural del Estado de Hidalgo estudiando la retención del sodio en la kaolinita con ayuda del isótopo radiactivo ^{24}Na y de la técnica de electrodos selectivos, haciendo variar el valor del pH. Así se demuestra experimentalmente que la CIC es una propiedad intrínseca del mineral independiente del valor del pH de la solución y del origen de las cargas.

1. INTRODUCCIÓN

En los ciclos de la formación de rocas y de los sistemas biológicos, el agua es considerada como el reactivo químico y como un medio de transporte; la naturaleza y la concentración de sustancias químicas presentes en el agua pueden explicarse por la trayectoria que sigue el agua al arrastrar partículas suspendidas en el aire, caer en forma de lluvia y lavar la superficie antes de

llegar a los ríos y lagos denominada el ciclo del agua. Debido a que las aguas subterráneas son la principal fuente de agua para consumo humano, la población se encuentra expuesta a la ingestión de elementos que pueden ser integrados a los cuerpos de agua debido a la actividad humana [1]. La técnica más comúnmente utilizada para eliminar contaminantes en cuerpos de agua es la retención de especies químicas en fases minerales adsorbentes, como el carbón activado [2], la alúmina amorfa retiene metales contaminantes en forma catiónica; las zeolitas tal vez sean los minerales más utilizados para retener especies catiónicas [3, 4]. A varias especies del grupo mineral de las arcillas, como la illita, montmorillonita, kaolinita, bentonita entre otras se les han realizado estudios y se ha demostrado que son de los minerales no metálicos más adsorbentes y eficientes respecto a la descontaminación en especies catiónicas [5, 6, 7]. Estos minerales poseen una gran capacidad para retener iones y de ésta manera ofrecen la posibilidad de retardar la migración de los radionúclidos y metales pesados a la biósfera [8].

Las arcillas poseen una gran capacidad de intercambio iónico la cual se define como una constante propia del sólido, ya que no depende de las condiciones experimentales y permite definir la aplicación específica de la arcilla, por ejemplo, la descontaminación de aguas de especies catiónicas contaminantes. Por esta razón se pretende determinar la capacidad de intercambio catiónico de la kaolinita y así conocer la capacidad de la arcilla del Estado de Hidalgo para retener los metales pesados contaminantes en forma catiónica presentes en las aguas residuales. Las arcillas son capaces de intercambiar, fácilmente, los iones fijados en la superficie exterior de sus cristales, los iones presentes en los espacios interlaminares, o en otros espacios interiores de las estructuras, por otros existentes en las soluciones acuosas envolventes. La capacidad de intercambio catiónico (CIC) se puede definir como la suma de todos los cationes de intercambio que un mineral puede poseer independiente a las condiciones fisicoquímicas (concentración y valor de pH). La CIC equivale a la medida del total de cargas negativas del mineral. Si existen cargas negativas en la kaolinita, serán compensadas por cargas positivas de los iones compensadores presentes en la solución en contacto con el sólido.

En este trabajo de investigación se determina la Capacidad de Intercambio Catiónico que posee una kaolinita natural del Estado de Hidalgo empleando la técnica de trazadores radiactivos, específicamente el isótopo radiactivo ^{24}Na , realizando un proceso previo de purificación del sólido para lograr la eliminación de fases minerales accesorio presentes en la kaolinita.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

En el presente trabajo se utiliza la técnica de trazadores radiactivos, para seguir el comportamiento de los iones compensadores. En este caso se recurre al elemento alcalino sodio como carga positiva compensadora y se pueden utilizar sus isótopos radiactivos, el ^{22}Na disponible comercialmente ($t_{1/2} = 2.58$ años) o bien el ^{24}Na ($t_{1/2} = 15.03$ hrs), producido por irradiación neutrónica. En este trabajo se utilizó el ^{24}Na , isótopo inestable obtenido por medio de un bombardeo con neutrones de ^{23}Na estable, en el reactor TRIGA-MARK III del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares.

2.1. Preparación de Suspensiones de Kaolinita

En tubos de policarbonato y polisulfona marca Nalgene de una capacidad de 50 mL, se pesaron de 1 a 2 g de kaolinita purificada sin tamizar. El siguiente paso fue poner en contacto el sólido con un volumen de 25 mL de la solución seleccionada para así obtener una suspensión. Posteriormente se agregó un volumen determinado de la solución NaOH a cada tubo para obtener varios valores de pH en un intervalo amplio. Una vez agregadas las soluciones se puso en agitación, hasta que se obtenga el equilibrio termodinámico.

Se prepararon tres blancos los cuales únicamente contenían el mismo volumen de solución que el de las muestras.

2.2. Obtención del Coeficiente de Distribución

Una vez que se alcanzó el equilibrio, la repartición del sodio entre la fase sólida y la fase líquida se cuantificó por medio del coeficiente de distribución K_d expresado en (mL/g) cuyo valor se obtuvo fácilmente con la ayuda de ^{24}Na como trazador radiactivo y cuya definición es igual a la relación de la concentración total del elemento en el sólido por unidad de masa del sólido, \bar{C} (mmol/g), entre la concentración total del elemento en la fase líquida por unidad de volumen en solución, C (en mol/L).

$$K_d = \frac{\bar{C}}{C} \quad (1)$$

Si el ^{24}Na es radiactivo, su coeficiente de distribución también puede escribirse así:

$$K_d = \left(\frac{A^\circ}{A_\ell} - 1 \right) * \frac{V}{m} \quad (2)$$

Donde:

A° = Actividad inicial en solución acuosa del ^{24}Na

A_ℓ = Actividad en solución acuosa del ^{24}Na después del equilibrio.

V = Volumen de la solución acuosa (mL).

m = Masa de kaolinita (g).

2.3. Obtención de la Cantidad de Sodio Retenida en el Sólido

La concentración de sodio en el mineral kaolinita (en mmol/100g) se reporta en función del valor de pH de la solución de NaCl. La medida de la cantidad de Na^+ retenida en el mineral se obtiene a partir de los valores de los coeficientes de distribución presentados anteriormente y la

concentración de Na^+ obtenida por medio de electrodos selectivos después de haber alcanzado el equilibrio termodinámico, por medio de la siguiente expresión:

$$[\text{Na}_{\text{KAO}}] = K_d \cdot [\text{Na}_{\text{LIQ}}] \cdot 100 \quad (3)$$

Donde:

$[\text{Na}_{\text{KAO}}]$ = Concentración de sodio adsorbido en la fase sólida (mmol/100g)

K_d = Coeficiente de distribución de Na (mL/g)

$[\text{Na}_{\text{LIQ}}]$ = Concentración de sodio en la fase líquida al equilibrio (mol/l)

3. PRESENTACIÓN DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación se presentan los coeficientes de distribución obtenidos con el isótopo radiactivo del sodio, en función del pH de la solución para las distintas series que se prepararon. Lo que se persigue es cuantificar el total de cargas negativas que son compensadas por las cargas positivas aportadas por los iones de la solución. El coeficiente de distribución solo proporciona un valor de la repartición de la especie química entre las dos fases como se observa en las figuras 1 y 2.

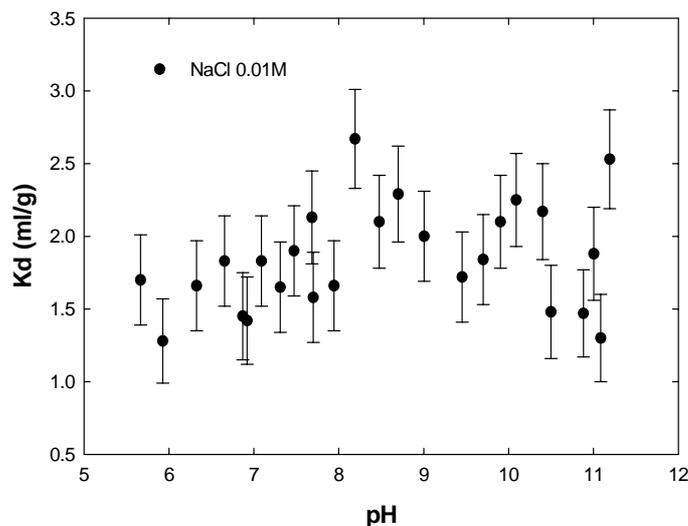


Figura 1. K_d del sodio en kaolinita en función del pH solución NaCl 0.01M.

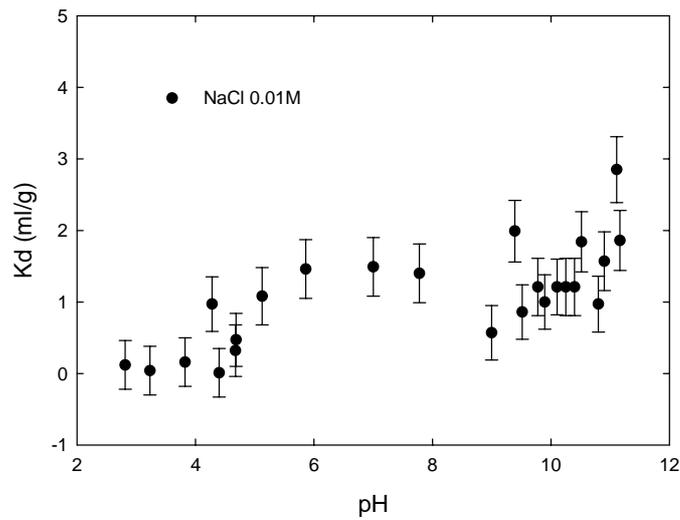


Figura 2. Kd del sodio en kaolinita en función del pH solución NaCl 0.01M.

Los primeros resultados de la retención del sodio en función del pH, al poner en contacto la kaolinita con una solución de NaCl 0.01M, no fueron muy satisfactorios debido a que éste experimento se realizó con una masa de kaolinita de 1 g, por lo que se optó por realizarlo nuevamente, los experimentos posteriores se realizaron con una masa de kaolinita de 2 g y a un intervalo más amplio de pH, llegando a obtener valores ligeramente más ácidos.

En las siguientes graficas se obtiene la concentración de sodio retenida por la arcilla kaolinita, aplicando la ecuación (3) para obtener la cantidad fijada.

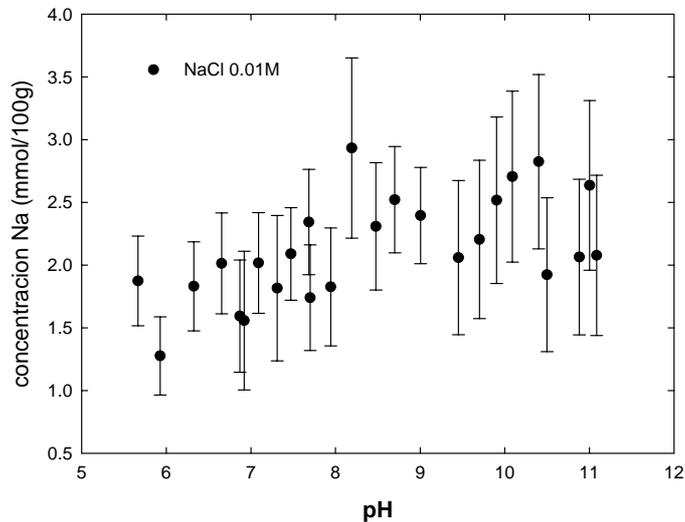


Figura 3. Retención de sodio en kaolinita en función del pH de la solución NaCl 0.01M.

En la figura anterior, en el intervalo de pH de aproximadamente 5.5 a 8 la concentración de sodio en el sólido oscila alrededor del valor de 1 a 2 mmol/100 g. La concentración de sodio aumenta conforme aumenta el valor de pH, por ejemplo en el rango de pH de 8 a 11.5 la concentración se encuentra entre los valores de 2 a 3 mmol/100g con una ligera dispersión. En la figura 4 se reporta la concentración de sodio en la kaolinita para la segunda serie; se observa que a un intervalo de pH entre 2 y 4.2 la concentración es constante, para posteriormente aumentar a una concentración de 2.5 mmol/100g a un pH de 6 a 8 aproximadamente, aunque en los siguientes puntos se observa una ligera dispersión la mayoría de ellos se mantiene en un rango de 2 a 3 mmol/100g.

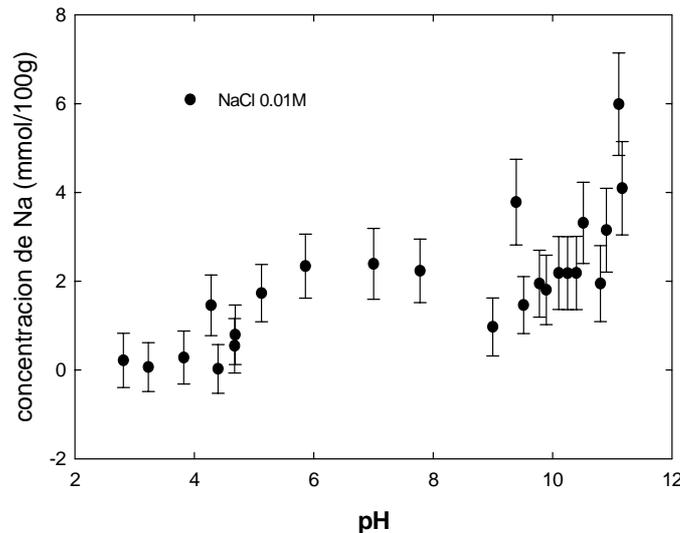


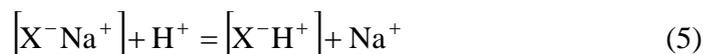
Figura 4. Retención de sodio en kaolinita en función del pH de la solución NaCl 0.01M.

3.1. Efecto de Saturación en la obtención de la Capacidad de Intercambio Catiónico

La compensación de las cargas negativas del sólido se realiza con las cargas positivas presentes en la solución. Si estas cargas compensadoras únicamente son aportadas por los iones hidrógeno y sodio, la capacidad de intercambio catiónico se puede escribir así:

$$CIC = [X^-H^+] + [X^-Na^+] \quad (4)$$

Al trabajar a valores bajos de pH, la superficie de la kaolinita se encuentra saturada con los iones hidrógeno. A medida que se aumenta el valor del pH de la solución, los iones hidrógeno se ven desplazados por los iones sodio, y la superficie de la kaolinita se intercambia con los iones sodio según el siguiente equilibrio:



Si el pH es elevado, el término $[X^{-}H^{+}]$ se vuelve despreciable y se obtiene únicamente $[X^{-}Na^{+}] = CIC$. Es decir, todas las cargas negativas existentes en el sólido han sido compensadas por la carga positiva del sodio y se ha logrado la saturación del sólido que se traduce en la obtención de una especie de meseta, como se ejemplifica en las siguientes gráficas.

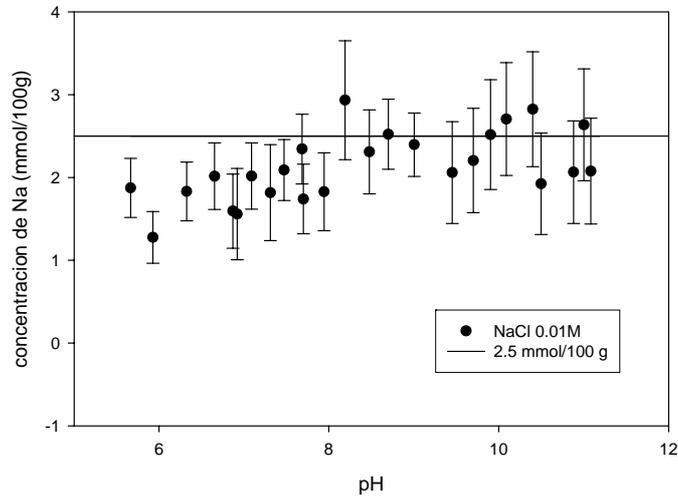


Figura 5. Capacidad de intercambio kaolinita en función del pH de la solución NaCl 0.01M

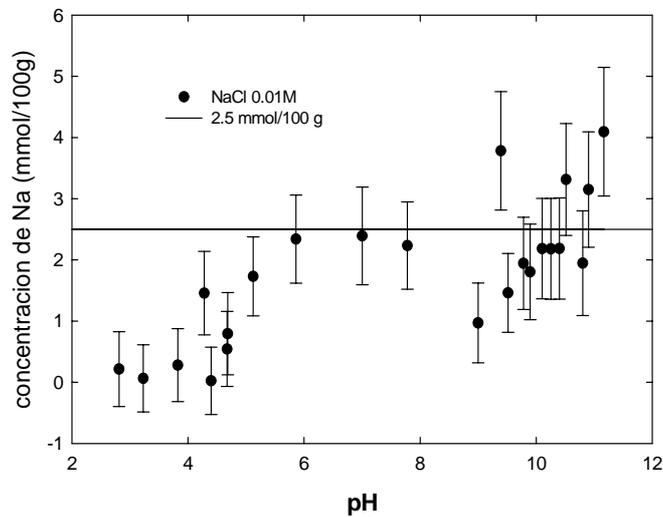


Figura 6. Capacidad de intercambio kaolinita en función del pH de la solución NaCl 0.01M

Con estos resultados se ejemplifica el comportamiento que debe tener la kaolinita con respecto a la capacidad de retención. En la figura 6 se muestran valores de pH ácidos, lo cual ofrece mejores resultados, ya que en un rango de pH de 2.2 a 4.3 la concentración de sodio es nula, luego fue aumentando hasta alcanzar una concentración de 2.5 mmol/100g, para posteriormente mantenerse constante en el intervalo de pH de 4.5 hasta 8.5 logrando en este intervalo una saturación del mineral, lo cual **indica que la capacidad de intercambio catiónico de la kaolinita es de 2.5 mmol/100g aproximadamente**. Sin embargo hay que recalcar que la concentración de sodio adsorbido sigue en aumento conforme aumenta el valor del pH de la solución.

4. CONCLUSIONES

Antes de comenzar un estudio sobre la fijación de los metales pesados en la kaolinita es necesario realizar una caracterización química de la arcilla, esto es, el comportamiento del sólido con respecto a las especies catiónicas en este caso representadas por el Na^+ . Así pues se diseñó un protocolo de determinación de la capacidad de intercambio catiónico de la kaolinita en función del valor del pH de la solución y utilizando las posibilidades que ofrecen los trazadores radiactivos como el ^{24}Na . Los resultados obtenidos muestran que este parámetro es efectivamente una característica intrínseca del sólido ya que presenta un valor constante en el intervalo de pH de 4.5 hasta 8.5 correspondiendo a un valor de 2.5 mmol/100g para luego seguir aumentando en función del pH. Después de todo lo mencionado anteriormente cabe resaltar que la kaolinita en general es eficiente para retener Na^+ , y por ende metales pesados, como Cs^+ , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} , etc., que son los contaminantes que frecuentemente se encuentran presentes en los efluentes de desechos de aguas industriales.

AGRADECIMIENTOS

Al Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, especialmente al personal de Reactor por las facilidades otorgadas para la realización de este trabajo. Al fondo mixto CONACYT-Gobierno del Estado de Hidalgo 2003-9141 por haber financiado esta investigación.

REFERENCIAS

1. Sigg L., Stumm W., Behra P. “*Chimie des Milieux Aquatiques*” Ed. MASSON, Paris, (1994), 391 pp.
2. T.M. Herrington, A.Q. Clarke and J.C. Watts, “The Surface Charge of Kaolin”, *Colloids and Surfaces*, **68**, 161-169 (1992).
3. Coulson E. H., Glynn E., Jones H. R. Raitt J. G. “*Química Avanzada Nuffield*”, Intercambio Iónico, Ed. Reverté, S. A., pág. 1, 83 y 84
4. Elizondo N. V., Ballesteros E., Kharisov B. I., “Cleaning of Liquid Radioactive Wastes Using Natural Zeolites”, *Applied Radiation and Isotopes*, No. 52, 27-30, (2000)

5. B. Bilgin, G. Atun, G. Keceli, - “Adsorption of Strontium on Illite”, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. **250**, No. 2 (2001) 323 – 328.
6. X. Wang, W. Dong, Y. Gong, H. Wang, Z. Tao, “Sorption Characteristics of Radioeuropium on Bentonite and Kaolinite”, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. **250**, No. 2 (2001) 267 – 270.
7. G. Atun, N. Bodur, “Retention of Cs on Zeolita, Bentonita and Mixtures”, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. **253**, No. 2(2002) 275-279.
8. T. Shahwan, H. N. Erten, - “Thermodynamic Parameters of Cs⁺ Sorption on Clays”, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. **253**, No. 1 (2002) 115 – 120.
9. L. Gorgeon, “Contribution a la modélisation physico-chimique de la rétention de radioéléments a vie longue par des matériaux argileux”. Tesis de Doctorado de la Universidad de Paris VI. Noviembre de 1994.