

CONSIDERACIONES CINÉTICAS DE LA ADSORCIÓN DE IONES URANILO EN DIÓXIDO DE SILICIO AMORFO

Dr. C. Julio O. Prieto-García, M. Sc. Daimel Castillo-González, M. Sc. Joan Rodríguez-Díaz, 
Lic. Julio A. Lestay-González, Lic. Yennier Cruz-Bermúdez, Lic. Ángel Mollineda-Trujillo

omarpg@uclv.edu.cu

Facultad de Química y Farmacia, Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas, Cuba

● Resumen

Esta investigación está relacionada con la cinética de adsorción de los iones uranilo en dióxido de silicio amorfo. Los datos experimentales fueron analizados a través de varios modelos cinéticos: pseudoprimer orden, pseudosegundo orden, Elovich, difusión intrapartícula, modelo de Bangham y difusión en la película de líquido. El modelo de Pseudosegundo orden es el que mejor describe, desde el punto de vista cinético, la adsorción de iones uranilo en el sólido.

Palabras clave: adsorción, cinética, iones uranilo, dióxido de silicio.

● Abstract

This paper is concerned with the kinetics of uranyl ion adsorption by the amorphous silicon dioxide. The analytical data were approached from following kinetics models: First-order kinetic model, Pseudo-second order kinetic model, Elovich kinetic model, intraparticle model, Bangham model and liquid films diffusion model. The Second-order kinetic model was shown to be the best fit for the description of uranyl adsorption.

Keywords: adsorption, kinetics, uranyl ions, silicon dioxide.

● Introducción

Los iones de uranio en solución acuosa pueden dar especies complejas debido a los cuatro estados de oxidación del uranio, formación de complejos y reacciones hidrolíticas que conducen a la formación de iones poliméricos.

El ion uranilo UO_2^{2+} de color amarillo, muy estable y difícil de reducir, forma sales conocidas como las sales de uranilo, donde se destacan los nitratos, oxalatos, sulfatos, halogenuros y sales dadas por ácidos orgánicos /1/.

Las combinaciones de uranio que se encuentran en el mercado se componen del isótopo U^{238} , las sales de uranio de productos empobrecidos, cuyo contenido de U^{235} es ya solo, aproximadamente la mitad del uranio que se encuentra en forma natural.

Estas sustancias son emisoras de radiaciones α de escaso alcance, aproximadamente 10 cm en el aire a presión normal. Estas sustancias se descomponen bajo emisión de núcleos de helio con una vida media de $4,5 \cdot 10^9$ o $14 \cdot 10^9$ años hacia el siguiente isótopo. Estos productos son muy tóxicos por inhalación, por ingestión, tienen efectos acumulativos. El acetato de uranilo dihidratado tiene una actividad específica de 14 Bq/g, siendo los límites legales autorizados de 352 g /2/.

● Métodos experimentales

Materiales y métodos

El estudio preliminar está dirigido a la eliminación del acetato de uranilo dihidratado mediante dióxido de silicio hidratado amorfo. Como esta sustancia no es

patrón primario, se preparan varias soluciones, de aquí se toman alícuotas que una vez evaporadas, se calcinan para obtener el correspondiente óxido, y por gravimetría, encontrar las concentraciones de acetato de uranilo correspondientes. Se halla la absorbancia en base a la concentración, utilizando un espectrofotómetro ultravioleta visible (Termo-Electron, modelo GENESIS-6. EE.UU.) y a partir de allí se determinan las concentraciones de las disoluciones preparadas.

Se realiza un estudio cinético, cuya metodología se presenta a continuación:

Cinética de proceso de adsorción

El estudio está dirigido a determinar la capacidad del intercambiador en el tiempo para adsorber el ion uranilo.

Para este estudio se prepara una solución de acetato de uranilo dihidratado (300 mL), cuya concentración se determina mediante el método espectrofotométrico. Luego se pone en contacto con 5 g del material utilizado como sorbente, por un tiempo de 5 min, con la característica que cada 1 min en la adsorción con dióxido de silicio, se toman alícuotas de 4 mL. Lo anterior se realiza a 25 °C.

A continuación se determina la capacidad de adsorción.

Modelos cinéticos /3-7/

Los modelos evaluados en este trabajo son:

Modelo de pseudoprimer orden

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1)$$

Modelo de pseudosegundo orden

$$t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + t/q_e \quad (2)$$

Modelo de Elovich

$$q_t = \alpha + \beta \ln t \quad (3)$$

Modelo de difusión intrapartícula

$$q_t = k_d t^{1/2} \quad (4)$$

El tiempo medio de vida para pseudoprimer orden:

$$t_{1/2} = \ln 2/k_1 \quad (5)$$

El tiempo medio de vida $t_{1/2}$ para pseudosegundo orden

$$t_{1/2} = 1/q_e k_2 \quad (6)$$

Modelo de Bangham

$$\log \log [C_o / (C_o - q_t m)] = \log [k_o m / 2,303 V] + \lambda \log(t)$$

Modelo de difusión en la película líquida

$$\ln(1 - q_e/q_t) = -k_{fq} t$$

donde:

q_e = cantidad de metal adsorbido en el equilibrio (mg/g)

q_t = cantidad de metal adsorbido en cualquier instante (mg/g)

t = tiempo (minutos)

k_1 = constante de velocidad de pseudoprimer orden (s^{-1})

k_2 = constante de velocidad de pseudosegundo orden (g/mg-s)

k_d = constante de velocidad de difusión intrapartícula (mg/g $s^{1/2}$)

α = velocidad de sorción inicial (mg/g s)

β = constante de desorción (mg/g)

C_e = concentración del soluto en el equilibrio (mg/L)

h = velocidad inicial de adsorción (mol/g s)

m = masa de adsorbente (g)

λ y k_o = constantes del sistema de Bangham

k_{fq} = constante de velocidad de difusión en la película del líquido (s^{-1}).

● Resultados y discusión

Los resultados obtenidos para obtener la dependencia de absorbancia con la concentración a 430 nm, se muestra en la tabla 1.

TABLA 1. VALORES DE ABSORBANCIA RESPECTO A LA CONCENTRACIÓN CONOCIDA

Concentración (mol/L)	Absorbancia
$2,75 \cdot 10^{-02}$	0,895
$1,37 \cdot 10^{-02}$	0,494
$6,87 \cdot 10^{-03}$	0,265
$3,43 \cdot 10^{-03}$	0,127

A continuación se muestra la gráfica de absorbancia vs concentración, la cual se emplea como Curva de calibración (gráfico 1).

Estudio cinético

El estudio realizado demuestra que el proceso de adsorción de iones uranilo en dióxido de silicio ocurre en un tiempo de 60 s, por lo que se considera un proceso rápido.

La tabla 2 muestra los resultados experimentales del proceso durante un minuto donde se determina la concentración periódicamente.

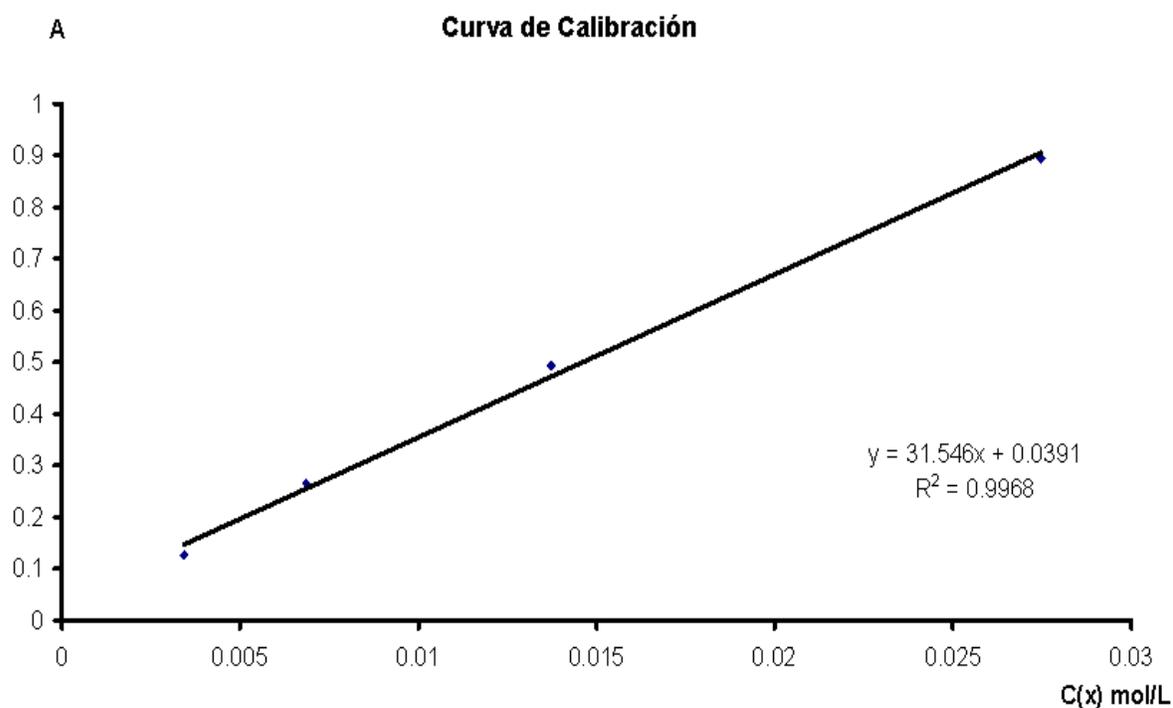


Gráfico 1. Curva de calibración.

TABLA 2. DATOS EXPERIMENTALES DE LA CONCENTRACIÓN A TIEMPOS DETERMINADOS

Tiempo(s)	Concentración (mol/L)
0	$7,24 \cdot 10^{-3}$
15	$1,90 \cdot 10^{-3}$
30	$1,84 \cdot 10^{-3}$
45	$1,50 \cdot 10^{-3}$
60	$1,44 \cdot 10^{-3}$

Se establece una dependencia entre estos datos y se obtiene una función polinomial con coeficiente de correlación igual a la unidad.

$$C = 5 \cdot 10^{-9}t^4 - 7 \cdot 10^{-7}t^3 + 4 \cdot 10^{-5}t^2 - 0,0008t + 0,00072$$

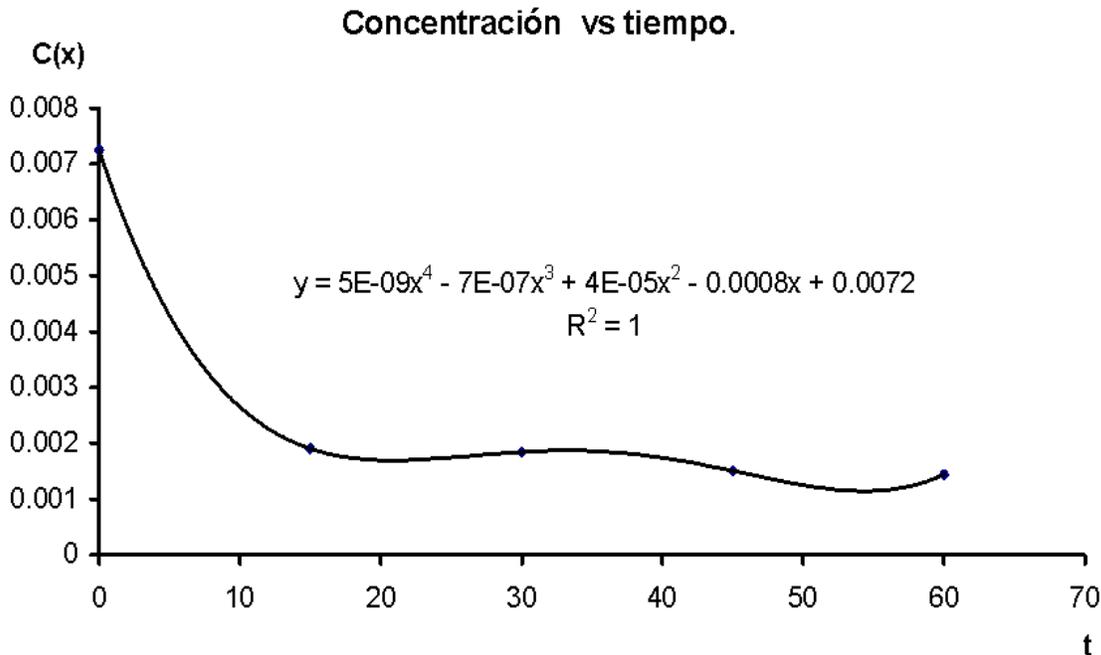


Gráfico 2. Dependencia de la concentración respecto al tiempo.

La derivada de esta expresión permite obtener la ecuación de velocidad:

$$dC/dt = 2 \cdot 10^{-8}t^3 - 2,1 \cdot 10^{-6}t^2 + 8 \cdot 10^{-5}t - 0,0008$$

La evaluación en esta ecuación permite obtener los valores de velocidad para cada tiempo (tabla 3).

Al aplicar los modelos cinéticos se tiene que el proceso se ajusta al modelo de pseudosegundo orden con un coeficiente de correlación bilineal de 0,999 6, a partir del cual se expresan los valores de $q_e = 3,8 \cdot 10^{-3}$ mol/g; $h = 8,8 \cdot 10^{-4}$ mol $g^{-1}s^{-1}$, y $k_2 = 61,4$ g $mol^{-1}s^{-1}$, respectivamente.

A partir de los análisis de los valores de los coeficientes de correlación bilineal para los fenómenos de difusión donde se obtienen para los modelos de difusión intrapartícula, difusión en la película de líquido y el modelo de Bangham los valores de 0,970 4; 0,966 9 y 0,961 2, se considerara que la difusión intrapartícula y la difusión en la película de líquido se solapan.

Sobre la consideración del fenómeno, el coeficiente de difusión efectivo de los iones uranilo en el dióxido de silicio amorfo es $1,6 \cdot 10^{-13}$ m^2/s . La consideración de la difusión en la película de líquido refleja un valor de $k_{iq} = 0,02$ s^{-1} .

El bajo valor del coeficiente de correlación bilineal para el modelo de Bangham presupone que la difusión en el poro del sólido no desempeña un papel importante en el fenómeno difusivo.

TABLA 3. VALORES DE VELOCIDAD CALCULADOS

Tiempo (s)	Velocidad(mol/s)
0	$-7,5741 \cdot 10^{-4}$
15	$-9,9303 \cdot 10^{-5}$
30	$-1,5370 \cdot 10^{-5}$
45	$-9,8214 \cdot 10^{-5}$
60	$5,9564 \cdot 10^{-5}$



Conclusiones

1. Desde el punto de vista cinético para el caso del dióxido de silicio el proceso cinético de adsorción de iones uranilo ocurre en un tiempo menor de un minuto; la cinética para este se ajusta al modelo de pseudosegundo orden.

2. El proceso de difusión de los iones uranilo en dióxido de silicio amorfo responde a un solapamiento de difusión intrapartícula y difusión en la película de líquido.

3. El dióxido de silicio muestra un 80 % de remoción de iones uranilo, lo que permite considerarlo un buen adsorbente del mismo.



Bibliografía

1. COTTON, F. A.; G. WILKINSON. *Química Inorgánica Avanzada*. Editorial Limusa. S.A. p. 1243-1245, 1988.
2. BERNABEI, D. *Seguridad. Manual para el laboratorio*. Editor E. Merck p. 146-148, 1994.
3. BHATTACHARYA, A. K. *et al.* "Adsorption of Zn (II) from Aqueous Solution by Using Different Adsorbents." *Chemical Engineering Journal* 123, 13, p.51, 2006.
4. ERDEM, E. *et al.* "The Removal of Heavy Metal Cations by Natural Zeolites." *Journal of colloid and interface science*. 309, 35, p.314, 2004.
5. AZIZIAN, S. "Kinetic Models of Sorption a Theoretical Analysis." *Journal Colloid and Interface Science*. 276: p.47-52, 2004.
6. BAIRD, C. E. F. a. C. *Environmental Chemistry*. New York. EEUU, 1998.
7. HO. Y. S.; G. Mc KAY. "The Sorption of Lead (II) Ions on Peat." *Water Research* 33, p. 578-584, 1999.