

“ESTUDIO DE LA INTERACCIÓN COMPETITIVA DEL ZINC Y EL COBALTO EN LA SUPERFICIE DE LA MAGNETITA”

**CARRERA: ESPECIALIZACIÓN EN REACTORES NUCLEARES
Y SU CICLO DE COMBUSTIBLE**

Alumna: Tamara Antonella Altieri
Director: Dr. Mauricio Chocrón
Co-director: Dr. Luis A. García Rodenas

Diciembre 2018

Índice

Resumen	4
Abstract	5
Abreviaturas y definiciones	6
Capítulo I:	8
1. Introducción	8
2. Objetivos generales	9
3. Magnetita	10
Capítulo II: Adsorción de Co^{2+} sobre magnetita	12
1. Introducción	12
2. Cobalto	13
2.1. Especiación en solución	
2.2. Método de cuantificación	
3. Isotermas de adsorción a temperatura ambiente	15
3.1. Materiales y metodología	
3.2. Resultados	
3.3. Cálculos de parámetros termodinámicos	
4. Conclusiones	18
Capítulo III: Adsorción de Zn^{2+} sobre magnetita	19
1. Introducción	19
2. Zinc	19
2.1. Especiación en solución	
2.2. Método de cuantificación	
3. Isotermas de adsorción a temperatura ambiente	21
3.1. Materiales y metodología	
3.2. Resultados	
3.3. Cálculos de parámetros termodinámicos	
4. Conclusiones	25
Capítulo IV: Cinética de desorción de Co^{2+} sobre magnetita inducida por Zn^{2+} en solución	26
1. Introducción	26
2. Cobalto y Zinc	27
2.1. Método de cuantificación	
3. Cinética de desorción a temperatura ambiente	27
3.1. Materiales y metodología	
3.2. Resultados	
4. Conclusiones	29

Capítulo V: Cinética de adsorción competitiva de Zn^{2+} y Co^{2+} sobre magnetita	30
1. Introducción	30
2. Cobalto y Zinc	31
2.1. Método de cuantificación	
3. Cinética de adsorción competitiva a temperatura ambiente	31
3.1. Materiales y metodología	
3.2. Resultados	
4. Conclusiones	33
Capítulo VI: Cinética de adsorción de Co^{2+} sobre magnetita en función de la temperatura	34
1. Introducción	34
2. Cobalto	35
2.1. Método de cuantificación	
3. Cinética de adsorción en función de la temperatura	35
3.1. Materiales y metodología	
3.2. Resultados	
4. Conclusiones	37
Conclusiones generales	38
Referencias	39

Resumen

La disminución de los campos de radiación externos al núcleo constituye una herramienta fundamental para el correcto mantenimiento de una central nuclear de potencia y consecuentemente, disminuye la dosis que recibe el personal. La inyección de Zinc en el sistema primario-moderador ha demostrado ser una estrategia muy valiosa para el control y reducción de estos campos en reactores nucleares como Atucha I y Atucha II. Si bien el efecto está tecnológicamente probado con resultados positivos en algunas centrales, el fenómeno básico subyacente no ha sido suficientemente estudiado.

Para ello, se estudió la adsorción individual de Co^{2+} y Zn^{2+} sobre magnetita a temperatura ambiente y su dependencia con el pH: si es inferior al pH_0 del óxido ($\text{pH}_0 \approx 6,5$), no se produce la adsorción de los cationes metálicos Co^{2+} y Zn^{2+} debido a la repulsión coulombica con los sitios protonados, $-\text{FeOH}_2^+$. Por encima del pH_0 , los sitios desprotonados $-\text{FeO}^-$ adsorben las especies Co^{2+} y $\text{Co}(\text{OH})^+$ o Zn^{2+} y $\text{Zn}(\text{OH})^+$. Se midieron las isotermas a pH 7,0, 7,5 y 7,9 para el Co^{2+} y a pH 6,20, 6,85 y 7,00 para el Zn^{2+} , observándose un importante aumento en la adsorción con el incremento de este. La fuerte dependencia con el pH sugiere que la adsorción de ambos elementos Co^{2+} y Zn^{2+} sobre magnetita es de tipo química, con una parcial contribución electrostática, presentando el mismo mecanismo de adsorción. Los datos experimentales fueron ajustados por el modelo de Langmuir y se calcularon los parámetros fisicoquímicos característicos de este modelo: la constante b relacionada con la energía de unión adsorbente-adsorbato y la máxima capacidad de adsorción por gramo del óxido adsorbente, C_{smax} . De la comparación de estos valores, se observa que el Zn^{2+} presenta una mayor afinidad por los grupos oxhidrilos superficiales de la magnetita.

Por otra parte, para la adsorción de ambos cationes se calculó la constante de equilibrio termodinámica K_0 y la variación de la energía libre de Gibbs ΔG^0 , la cual se relaciona con la espontaneidad del proceso de interacción superficial. De la comparación de los valores obtenidos de ΔG^0 y K_0 de ambos elementos metálicos a pH 7,0, se concluye que el proceso de adsorción es sólo moderadamente más favorable para el Zn^{2+} .

Se midieron las cinéticas de desorción de una cantidad constante de Co^{2+} previamente adsorbido en presencia de concentraciones crecientes de Zn^{2+} en solución a pH 7,0; donde éstas inducen una desorción progresivamente mayor, demostrando una leve capacidad de desorción.

Se estudiaron las cinéticas de adsorción competitiva del Co^{2+} y del Zn^{2+} sobre magnetita a temperatura ambiente y pH 7,0; observándose una disminución de la adsorción del Co^{2+} con el incremento de la concentración de Zn^{2+} en solución. El zinc demostró un efecto bloqueante de magnitud moderada para la adsorción de nuevo Co^{2+} en la superficie de la magnetita. Los resultados obtenidos durante los experimentos de adsorción competitiva, así como los obtenidos durante la desorción de Co^{2+} , fueron modelados por una cinética de segundo orden, característica de una adsorción química. Esto último se corresponde con los resultados obtenidos durante las isotermas de adsorción individual.

Se puede concluir en forma general, que la eficiencia del Zn^{2+} para disminuir los campos de radiación externos al núcleo en los reactores nucleares, es decir, la capacidad de bloquear la adsorción de nuevo Co^{2+} y la desorción del Co^{2+} previamente adsorbido sobre la superficie de los productos de corrosión, se debe a su concentración empleada en exceso respecto a la del Co^{2+} soluble, que a una muy diferente afinidad de ambos elementos hacia la superficie de los óxidos de hierro.

Abstract

The reduction of out-of-core radiation field is one of the fundamental tools for the correct maintenance of a nuclear power plant and, consequently, decreases the dose received by personnel. The injection of Zinc in the primary system has proved to be a very valuable strategy for the control and reduction of these field in nuclear reactors such as Atucha I and Atucha II. Although the effect is technologically proven with positive results in some plants, the underlying basic phenomenon has not been sufficiently studied.

In this context, the individual adsorption of Co^{2+} and Zn^{2+} on magnetite at 25 °C and its dependence on pH was studied: if it is lower than the pH_0 of the oxide ($\text{pH}_0 \approx 6.5$) the adsorption of the metal cations Co^{2+} and Zn^{2+} does not take place, due to coulombic repulsion with the protonated sites, $-\text{FeOH}_2^+$. Above pH_0 , the deprotected sites $-\text{FeO}^-$ adsorb the Co^{2+} and $\text{Co}(\text{OH})^+$ or Zn^{2+} and $\text{Zn}(\text{OH})^+$ species. The isotherms were measured at pH 7.0, 7.5 and 7.9 for Co^{2+} and at pH 6.20, 6.85 and 7.00 for Zn^{2+} , observing a significant increase in adsorption with the increase of pH. The strong dependence with pH suggests that the adsorption of both elements Co^{2+} and Zn^{2+} on magnetite is a chemical type adsorption, with a partial electrostatic contribution and presenting the same mechanism of adsorption. The experimental data were adjusted by the Langmuir model and the physicochemical parameters characteristic of this model were calculated: the constant b related to the adsorbent-adsorbate binding energy and the maximum adsorption capacity per gram of the adsorbent oxide, C_{smax} . From the comparison of these values, it is observed that Zn^{2+} has a greater affinity for the surface hydroxyl groups of magnetite.

On the other hand, for the adsorption of both cations, the thermodynamic equilibrium constant K_0 and the variation of Gibbs free energy ΔG^0 , which is related to the spontaneity of the surface interaction process, were calculated. From the comparison of the ΔG^0 and K_0 values obtained for both metallic elements at pH 7.0, it is concluded that the adsorption process is moderately more favorable for Zn^{2+} .

The desorption kinetics of a constant amount of Co^{2+} previously adsorbed in the presence of increasing concentrations of Zn^{2+} in solution at pH 7.0 were measured; Zn^{2+} in solution induce a progressively greater desorption, demonstrating a slight desorption capacity.

The competitive adsorption kinetics of Co^{2+} and Zn^{2+} on magnetite at 25 °C and pH 7.0 were studied. A decrease in Co^{2+} adsorption was observed with the increase of Zn^{2+} concentration in solution. Zinc showed a moderate blocking effect for the adsorption of new Co^{2+} on the surface of magnetite. The results obtained during the competitive adsorption experiments, as well as those obtained during desorption of Co^{2+} , were modeled by a second order kinetics, characteristic of a chemical adsorption. This result corresponds to the results obtained during the individual adsorption isotherms.

In general, it can be concluded that the efficiency of Zn^{2+} to reduce the out-of-core radiation field in nuclear reactors, the ability to block the adsorption of new Co^{2+} and the desorption of Co^{2+} previously adsorbed on the surface of the corrosion products, it is due to its concentration used in excess, that to a very different affinity of both elements for the surface of the iron oxides.

Abreviaturas y definiciones

Ac: en solución acuosa.

Adsorbato: especie química que es retenida en una superficie. En este trabajo final hace referencia a las especies de Zinc y Cobalto.

Adsorbente: superficie sólida sobre la cual tiene lugar el proceso de adsorción. En este trabajo final hace referencia a la magnetita en suspensión acuosa.

b: constante del modelo de Langmuir relacionada con la energía de unión adsorbente-adsorbato.

C_o (mg L^{-1}): concentración inicial de Zn^{2+} o Co^{2+} en solución.

C_e (mg L^{-1}): concentración de equilibrio de Zn^{2+} o Co^{2+} en solución.

C_s (mg g^{-1}): concentración superficial de Zn^{2+} o Co^{2+} por gramo de magnetita.

$C_{s \text{ max}}$ (mg g^{-1}): máxima capacidad de adsorción de Zn^{2+} o Co^{2+} por gramo magnetita.

^{59}Co : isótopo estable de cobalto con 32 neutrones en su núcleo.

^{60}Co : isótopo inestable de cobalto con 33 neutrones en su núcleo. Emisor gamma con un período de semi desintegración de 5,27 años.

Co^{2+} : especies de cobalto que se encuentran en solución: Co^{+2} y/o CoOH^+ , según el pH.

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$: nitrato de cobalto.

Crud: productos resultantes de la corrosión y el desgaste de las estructuras que resultan activados bajo radiación; material particulado en suspensión.

Depletado: empobrecido en un isótopo particular.

EDTA: ácido etilendiaminotetraacético.

ΔG° : Energía libre de Gibbs: parámetro termodinámico que da una medida de la espontaneidad del proceso químico.

Fe_3O_4 : magnetita.

$-\text{FeO}-\text{Co}^+$: magnetita con cobalto adsorbido a su superficie. El símbolo - significa el conjunto de uniones químicas que ligan el átomo de Fe superficial al esqueleto del sólido.

$-\text{FeOH}$: átomo de Fe superficial hidroxilado correspondiente a un óxido de hierro suspendido en agua. El símbolo – significa el conjunto de uniones químicas que lo ligan al esqueleto del sólido.

Mn/Fe-OH : átomo de Fe o de Mn superficial hidroxilado correspondiente a suspensiones acuosas de hematita Fe_2O_3 o dióxido de manganeso MnO_2 respectivamente.

g: unidad de masa gramo.

I (M): fuerza iónica de la solución, expresada en moles por litro de solución.

ICP-OES: espectroscopía de emisión atómica por plasma inducido.

J: unidad de energía Joule.

KNO_3 : nitrato de potasio.

K_F ($\text{mmol}^{(1-n)} 10^3 \text{L}^n \text{m}^{-2}$): constante de Freundlich relacionada a la capacidad de adsorción del adsorbente.

K_o : constante de equilibrio termodinámica para el proceso de adsorción.

K_c : constante de equilibrio aparente para el proceso de adsorción.

K_s : producto de solubilidad del $\text{Zn}(\text{OH})_2$ o $\text{Co}(\text{OH})_2$.

L: unidad de volumen litro.

M: unidad de concentración molar: moles de soluto por 1 litro de solución.

M^{2+} : iones metálicos pesados divalentes.

Me: Fe^{+2} , Fe^{+3} , Ni^{2+} , Cr^{3+} .

(m/V): concentración de magnetita (masa de magnetita por unidad de volumen).

mg: unidad de masa miligramo.

mL: unidad de volumen mililitro.

milliQ: agua de alto grado de pureza con una conductividad aproximada de $1,2 \mu S cm^{-1}$.

n: grado de dependencia de la adsorción de Freundlich con la concentración en equilibrio C_e .

NaOH: hidróxido de sodio.

$NiFe_2O_4$: ferrita de níquel.

NET: Negro de eriocromo T, indicador colorimétrico en análisis titrimétrico por formación de complejos.

O: elemento oxígeno.

pH: medida de la acidez o alcalinidad de una solución, corregido a 25°C.

pH_0 : pH correspondiente al punto de carga cero de la magnetita.

ppb: concentración en partes por billón.

ppm: concentración en partes por millón.

ppt: concentración en partes por trillón.

q_e^a ($mg g^{-1}$): iones M^{2+} adsorbidos en el equilibrio por gramo de adsorbente.

q_t^a ($mg g^{-1}$): iones M^{2+} adsorbidos al tiempo t por gramo de adsorbente.

q_e^d ($mg g^{-1}$): iones M^{2+} desorbidos en el equilibrio por gramo de adsorbente.

q_t^d ($mg g^{-1}$): iones M^{2+} desorbidos al tiempo t por gramo de adsorbente

k_1 (min^{-1}): constante de velocidad de adsorción de primer orden.

$q_e^a - q_t^a$ ($mg g^{-1}$): sitios libre en la superficie por gramo de adsorbente.

$q_e^d - q_t^d$ ($mg g^{-1}$): sitios ocupados en la superficie por gramo de adsorbente.

k_a ($g mg^{-1} min^{-1}$): constante de velocidad de adsorción de segundo orden.

k_d ($g mg^{-1} min^{-1}$): constante de velocidad de desorción de segundo orden.

$Q_s = [Zn^{2+}][OH^-]^2$: coeficiente de reacción. Si $Q_s > K_s$ se produce la precipitación del sólido.

S_e : selectividad relativa al tiempo de equilibrio.

t (minutos): tiempo.

v_0 : velocidad inicial del proceso de adsorción o desorción según corresponda.

$\mu S cm^{-1}$: unidad de conductancia eléctrica, expresada en microsiemens por centímetro.

Zn^{2+} : especies de cinc que se encuentran en solución: Zn^{+2} y/o $ZnOH^+$, según el pH.

$Zn(NO_3)_2$: nitrato de cinc.

Capítulo I:

Estudio de la interacción competitiva del Zinc y el Cobalto en la superficie de la magnetita.

1. Introducción

Los campos de radiación externos al núcleo en el sistema primario-moderador están asociados fundamentalmente a la emisión gamma de ^{60}Co . Aproximadamente entre el 80% y 90% de la radiación corresponde a dicho radioisótopo, cuyo tiempo de vida media es de 5,27 años. Este isótopo se forma en el núcleo por activación del Cobalto natural (^{59}Co), el cual es introducido como una impureza constituyente de los aceros inoxidable, sobre todo aquellos enriquecidos con níquel.

Por corrosión de los materiales estructurales, se libera como ^{59}Co soluble al refrigerante y se transporta al núcleo donde se adsorbe sobre los óxidos de la vaina de los elementos combustibles y permanece el tiempo necesario para su activación bajo flujo neutrónico. Posteriormente, es nuevamente liberado como ^{60}Co soluble, o bien formando parte del material particulado (crud), y transportado en el refrigerante fuera del núcleo donde se adsorbe sobre la superficie de los productos de corrosión. En una central PWR, la tasa de liberación anual de ^{59}Co se estima entre 45 - 90 g por año, siendo la corrosión de las tuberías de los generadores de vapor la principal contribución debido a la enorme superficie involucrada. En segundo lugar, se ubica la contribución por el desgaste de válvulas y tuberías. Los productos de corrosión que se forman sobre estos aceros en agua a altas temperaturas y en condiciones reductoras del agua son óxidos con estructura tipo espinela, entre los que se destacan la magnetita Fe_3O_4 y la ferrita de níquel NiFe_2O_4 .

Éstos tienen una gran energía superficial que favorece la adsorción de partículas, coloides y especies disueltas de la solución, como cobalto (^{59}Co y ^{60}Co). En estos sitios, las especies adsorbidas pueden incorporarse dentro de las vacancias catiónicas de la red cristalina de la espinela, lo cual implica que el cobalto puede encontrarse en dos entornos químicos totalmente distintos. El primero de ellos corresponde al Cobalto adsorbido en la superficie de los productos de corrosión; mientras que en el segundo se encuentra incorporado en los sitios tetraédricos de la red cristalina de dichos productos.

El objetivo principal de la inyección de Zinc en el sistema primario es la reducción de los campos de radiación externos al núcleo. Esta disminución constituye una herramienta fundamental para el correcto mantenimiento de una central nuclear de potencia y consecuentemente, permite disminuir la dosis que recibe el personal. El agregado de Zinc al refrigerante en una concentración superior a la del Cobalto disuelto produce dos efectos interrelacionados: en primera instancia, el Zinc adsorbido en los sitios de alta energía de los óxidos presenta un efecto bloqueante sobre la adsorción de Cobalto, es decir, desplaza al Cobalto inicialmente adsorbido y evita la adsorción de nuevo de Cobalto. Y, una vez adsorbido, es capaz de penetrar en las vacancias tetraédricas de las espinelas desplazando al Cobalto debido a su mayor preferencia por este sitio, aumentando la energía de estabilización de la espinela. El Cobalto disuelto se dirigiría a los sitios de baja energía, donde el coeficiente de adsorción es bajo, no incorporándose al óxido. Por lo tanto, la conjunción de ambos efectos produce un aumento en la concentración de ^{60}Co y de otros productos de activación solubles, que son removidos por el sistema de limpieza y purificación del sistema primario-moderador.

La introducción de un elemento adicional en el sistema primario-moderador debe ser, además, analizada desde un punto de vista termodinámico para evaluar su potencial precipitación en los equipos: generadores de vapor, intercambiadores de calor y cañerías y su posible impacto en la eficiencia de transferencia de calor. Al mismo tiempo, se debe evaluar la posible complejación con otros elementos presentes en el sistema primario, que contribuirían a un incremento en la concentración del crud. Considerando las especificaciones para la concentración de Zinc en el sistema primario, el estudio de ambos efectos establece que tanto la precipitación como la complejación no ocurrirían de manera significativa. Asimismo, la inyección de Zinc contribuye a la reducción de la corrosión de los materiales y consecuentemente, disminuye la concentración de crud.

La inyección de Zinc como método de control y reducción de los campos de radiación externos al núcleo está probado con resultados positivos en varias centrales nucleares de Europa y Japón; sin embargo, en otras, no se han alcanzado los objetivos esperados. Esto demuestra que es necesario considerar las diferentes condiciones de diseño y operación de cada central nuclear al implementar esta tecnología reductora de los campos de radiación.

El Zinc natural contiene un 48% de ^{64}Zn , el cual se activa a ^{65}Zn en el núcleo del reactor, siendo este último un emisor gamma con un tiempo de vida media de 244 días. Por lo tanto, el efecto beneficioso de la inyección de zinc solo se logra si se utiliza Zinc depletado en ^{64}Zn . Cabe señalar que el proceso de separación isotópica es sumamente complicado y está asociado a grandes costos, por lo que se requieren diversos estudios previos de factibilidad.

2. Objetivos generales

- Estudiar los factores termodinámicos y fisicoquímicos que subyacen en la prevención de la incorporación del ^{60}Co a la superficie de los óxidos pasivantes de los materiales estructurales con la adición de Zinc en el refrigerante. Esta estrategia se implementará en las centrales nucleares Atucha I y Atucha II.
- Caracterizar la interacción superficial de Co^{2+} sobre la magnetita: estudiar la dependencia del pH, modelar y caracterizar el tipo de adsorción que presenta dicho catión y calcular los parámetros termodinámicos del fenómeno de adsorción. Desarrollar técnicas analíticas de cuantificación de Cobalto en solución.
- Caracterizar la interacción superficial de Zn^{2+} sobre la magnetita: estudiar la dependencia del pH, modelar y caracterizar el tipo de adsorción que presenta dicho catión, calcular los parámetros termodinámicos del fenómeno de adsorción y relacionarlos con los obtenidos para el Co^{2+} . Desarrollar técnicas analíticas de cuantificación de Zinc en solución.
- Caracterizar la desorción superficial de Co^{2+} en magnetita inducida por la adición de Zn^{2+} en solución: estudiar la dependencia con la concentración inicial de Zinc, modelar el tipo de cinética que tiene lugar y calcular los parámetros fisicoquímicos del fenómeno de desorción. Desarrollar técnicas analíticas de cuantificación de Cobalto y Zinc en solución en forma simultánea.

2.1. Objetivos del presente trabajo final:

- Caracterizar la interacción superficial competitiva de Co^{2+} y Zn^{2+} sobre magnetita: estudiar la dependencia con la concentración inicial de Zinc manteniendo constante la concentración de Cobalto, modelar el tipo de cinética que tiene lugar y calcular los parámetros fisicoquímicos del fenómeno de selectividad superficial. Desarrollar técnicas analíticas de cuantificación de Cobalto y Zinc en solución en forma simultánea.
- Caracterizar la interacción superficial de Co^{2+} sobre magnetita en función de la temperatura: estudiar la dependencia con la temperatura, modelar el tipo de cinética que tiene lugar y calcular los parámetros termodinámicos del fenómeno de adsorción a distintas temperaturas.

3. Magnetita

i) Síntesis

Se calentó hasta ebullición 360 mL de agua milliQ con 3 mL de una solución al 15% de hidracina para generar un medio reductor en ausencia de oxígeno. Se agregó lentamente 0,078 moles de catión divalente Fe^{2+} disueltos en 30 mL de agua milliQ (Paso 2). Con agitación magnética de 200 rpm y manteniendo la temperatura a 104 °C, se adicionó 18 mL de amoníaco al 27% y 30 mL de KNO_3 2 M (agente oxidante). Se observó la precipitación del hidróxido ferroso de color verde (Paso 3). Se mantuvo el sistema a temperatura de ebullición durante 90 minutos. Se observó la precipitación del óxido color negro (Paso 4). Se enfrió el producto de la reacción a temperatura ambiente. Se realizaron lavados sucesivos con agua milliQ, controlando el pH y la conductividad del agua posterior al lavado, hasta alcanzar un pH neutro y una conductividad aproximada de 2,0 $\mu\text{S}/\text{Cm}$. Se filtró el óxido a través de una membrana de acetato de celulosa y se lo secó en una estufa a 70°C durante 12 horas (véase Figura 1).

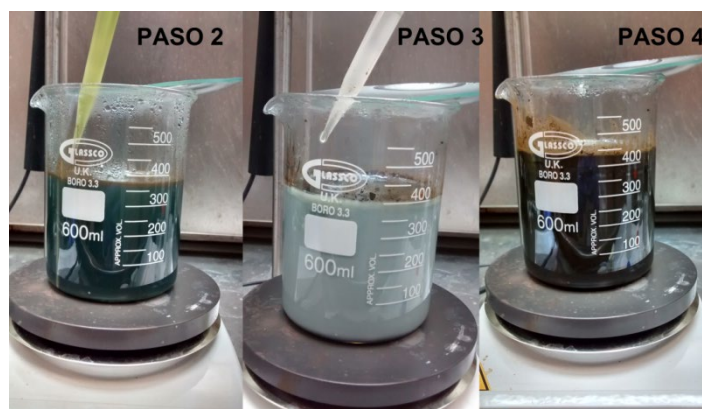


Figura 1: Síntesis de magnetita.

ii) Caracterización

El producto de la síntesis fue caracterizado por difracción de rayos X con el fin de descartar la presencia de fases indeseadas, como por ejemplo hematita. La Figura 2 muestra que la coincidencia con el patrón de magnetita reportado en la bibliografía (figura inferior, línea llena) es considerablemente positiva, descartándose la presencia de hematita (figura inferior, línea punteada). El área superficial específica del óxido fue medida por la técnica de la isoterma BET.

iii) Especiación superficial

La magnetita en solución acuosa tiene la superficie uniformemente hidroxilada. Estos grupos superficiales hidroxilados, $-\text{FeOH}$, tienen propiedades anfóteras de acuerdo con los siguientes equilibrios superficiales:



La reacción de protonación superficial (1) muestra que la concentración de los sitios protonados $[-\text{FeOH}_2^+]$ disminuye al aumentar el pH. Por otra parte, de la reacción de desprotonación del óxido (2), se infiere que la concentración de sitios desprotonados $[-\text{FeO}^-]$ aumenta con el pH. Estas tendencias se visualizan en la Figura 3, que muestra el número relativo de sitios superficiales de la magnetita, $[-\text{FeOH}]$, $[-\text{FeOH}_2^+]$ y $[-\text{FeO}^-]$, expresados en moles por área, en función del pH a 25°C y una fuerza iónica $I = 0,1$ M.

Se observa que, excepto a altos valores de pH, los sitios superficiales mayoritarios son los grupos no ionizados $-\text{FeOH}$, cuya densidad permanece prácticamente constante en la zona de pH entre 5 y 7.

Las líneas correspondientes a los sitios protonados $[-\text{FeOH}_2^+]$ y desprotonados $[-\text{FeO}^-]$ se intersecan en el punto de carga cero pH_0 , correspondiente a un $\text{pH} \approx 6,5$, en el que la carga neta superficial de las partículas es nula.

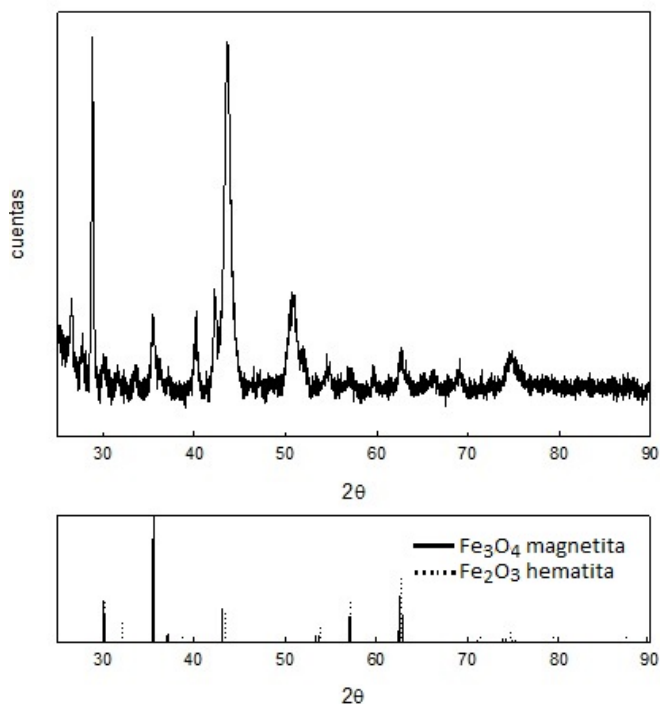


Figura 2: Superior: difractograma de la magnetita sintetizada. Inferior: difractogramas teóricos de magnetita y hematita.

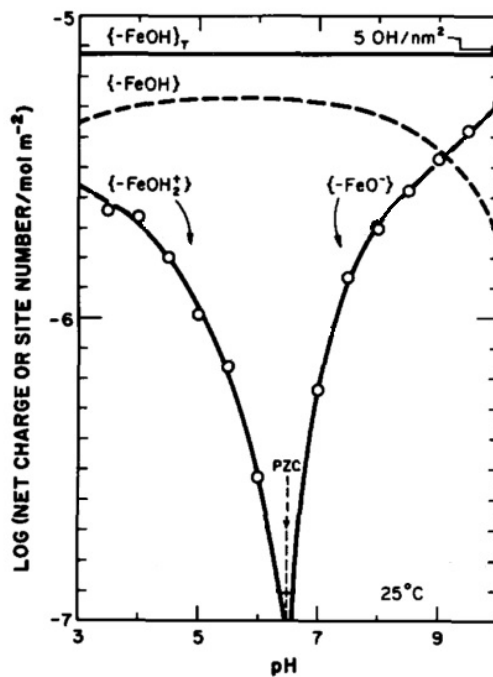


Figura 3: Número de sitios $-\text{FeOH}$, $-\text{FeOH}_2^+$, y $-\text{FeO}^-$ de la magnetita en función del pH a 25°C .

Capítulo II:

Adsorción de Co^{2+} sobre magnetita

1. Introducción

Existen dos modelos ampliamente difundidos para caracterizar la adsorción superficial de iones metálicos sobre óxidos. El primero de ellos es el modelo de Langmuir que supone que todos los sitios de adsorción del adsorbente tienen la misma energía de unión, que cada sitio se une a un sólo adsorbato, y que no hay interacción entre sitios vecinos. La ecuación representativa de este modelo es la siguiente:

$$C_s = \frac{b \cdot C_{s \max} \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (3)$$

donde C_s (mg g^{-1}) representa los miligramos de Co^{2+} adsorbidos por gramo de óxido, $C_{s \max}$ (mg g^{-1}) es la máxima capacidad de adsorción, es decir los miligramos de Co^{2+} necesarios para obtener un recubrimiento completo de la superficie en forma de monocapa, b (L mg^{-1}) es una constante relacionada con la energía de unión adsorbente-adsorbato y C_e (mg L^{-1}) es la concentración de equilibrio de Co^{2+} en la solución luego de producirse la adsorción. Esta ecuación anterior puede escribirse en forma linealizada:

$$\frac{1}{C_s} = \frac{1}{b \cdot C_{s \max} C_e} + \frac{1}{C_{s \max}} \quad (4)$$

A partir del gráfico $1/C_s$ vs. $1/C_e$ (ecuación (4)), se pueden obtener los parámetros característicos del modelo de Langmuir b y $C_{s \max}$ para la adsorción estudiada.

El modelo de Freundlich supone la heterogeneidad en las energías de unión de los sitios de adsorción y describe un proceso de adsorción en multicapa. La ecuación correspondiente es la siguiente:

$$C_s = K_F C_e^n \quad (5)$$

pudiendo ser linealizada según:

$$\log C_s = \log K_F + n \log C_e \quad (6)$$

donde K_F ($\text{mmol}^{(1-n)} 10^3 \text{L}^n \text{m}^{-2}$) representa la constante relacionada a la capacidad de adsorción del adsorbente y n el grado de dependencia de la adsorción con la concentración de equilibrio.

La adsorción de cationes hidrolizables en la superficie de los óxidos metálicos es fuertemente dependiente del pH, siendo esta la variable más restrictiva del sistema debido a que define el intervalo en el que tiene lugar la adsorción. Esta fuerte dependencia de la adsorción con el pH es indicativa de una quimisorción, en la que se forman complejos de esfera interna que están fuertemente asociados a la superficie cargada del óxido por medio de uniones químicas.

A pH inferiores al punto de carga cero de la magnetita, $\text{pH}_0 \approx 6,5$, la densidad de carga superficial es positiva debido al predominio de los sitios protonados $-\text{FeOH}_2^+$ (ecuación (1)). Por lo tanto, la adsorción de cationes metálicos en ese rango es desfavorable debido a la repulsión coulombica. A pH superiores al pH_0 , la concentración de los sitios desprotonados $-\text{FeO}^-$ aumenta debido a la reacción de desprotonación superficial (ecuación (2)). Los sitios desprotonados son los más adecuados para adsorber iones de carga opuesta, por lo que se facilita la complejación superficial de los cationes metálicos, observándose un marcado incremento en la adsorción.

2. Cobalto

2.1. Especiación en solución

El cobalto es un elemento metálico perteneciente a la primera serie de transición. Se encuentra asociado en la naturaleza con el níquel y generalmente con el arsénico. El catión Co^{2+} en solución acuosa es de color rosa. Su comportamiento analítico respecto a los reactivos generales es similar al del Ni^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} y Cu^{2+} , donde el estado de oxidación II presenta más estabilidad que el estado de oxidación III.

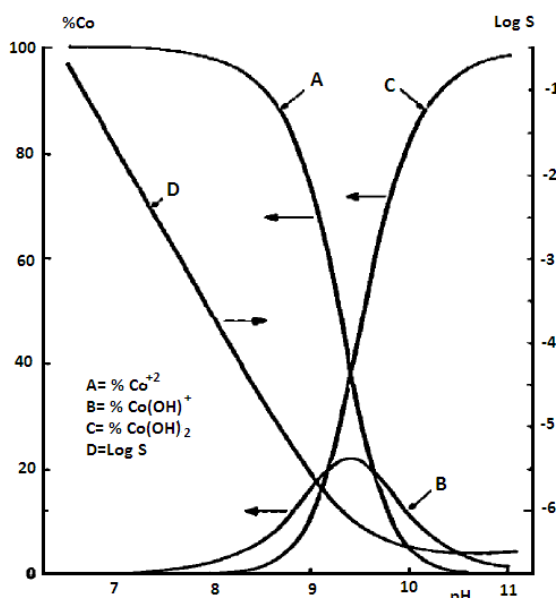


Figura 4: Especiación de Co^{2+} y solubilidad en solución acuosa.

Las diferentes especies de cobalto presentes en solución acuosa son Co^{2+} , Co(OH)^+ y Co(OH)_2 , según el valor del pH de la misma. El hidróxido, Co(OH)_2 , de color rosa, pasa antes por una fase en la que precipita una sal básica de color azul y no es soluble en exceso de reactivo, aunque puede coexistir con pequeñas cantidades de HCoO_2^- a pH elevado.

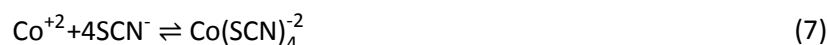
La Figura 4 muestra la distribución relativa de estas especies en función del pH, juntamente con la solubilidad, calculadas a partir de los valores de las constantes de hidrólisis del Co^{2+} que figuran en la Tabla I, y del valor del producto de solubilidad del Co(OH)_2 , $K_s=1,5 \times 10^{-15}$. Se observa que hasta $\text{pH} = 7,0$ la especie predominante es el ion cobaltoso; a partir de este pH comienza a formarse su producto de hidrólisis, el Co(OH)^+ . La precipitación del Co(OH)_2 se inicia a $\text{pH} > 8,5$.

Tabla I: Constantes de hidrólisis del Co^{2+} , según la ecuación general $\text{Co}^{2+} + n\text{H}_2\text{O} = \text{Co(OH)}_n^{(2-n)+} + n\text{H}^+$

n	Especie	log K_n
1	Co(OH)^+	-9,6
2	Co(OH)_2	-9,2
3	Co(OH)_3^-	-12,7

2.2. Método de cuantificación

Todas las soluciones fueron preparadas con agua milliQ y los reactivos utilizados fueron de grado analítico. Para la cuantificación de Co^{2+} se utilizó un método colorimétrico, valiéndose de su capacidad para formar complejos coloreados. Éste forma con el anión tiocianato el complejo tetratiocianatocobaltato(II), de color azul intenso en un medio no acuoso como la acetona, según la siguiente reacción:



En medio acuoso la reacción de formación del complejo no se encuentra totalmente desplazada y se obtienen soluciones menos coloreadas para la misma concentración de Co^{2+} . Por esta razón, la cuantificación fue realizada en medio orgánico de acetona (véase Figura 5).

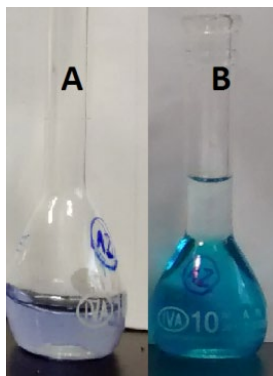


Figura 5: Formación del complejo $\text{Co}(\text{SCN})_4^{-2}$ en A: solución acuosa y B: acetona.

Para una dada concentración de Co^{2+} en solución, la intensidad del color depende de la concentración del agente complejante tiocianato. Por este motivo, en exceso de este último, se logra desplazar completamente hacia la derecha el equilibrio de la reacción (7).

En la Figura 6, se presentan los espectros obtenidos para el complejo $\text{Co}(\text{SCN})_4^{-2}$ correspondientes a algunas de las concentraciones de Co^{2+} de la curva de calibración. El máximo de absorción se encuentra a una longitud de onda $\lambda = 625 \text{ nm}$.

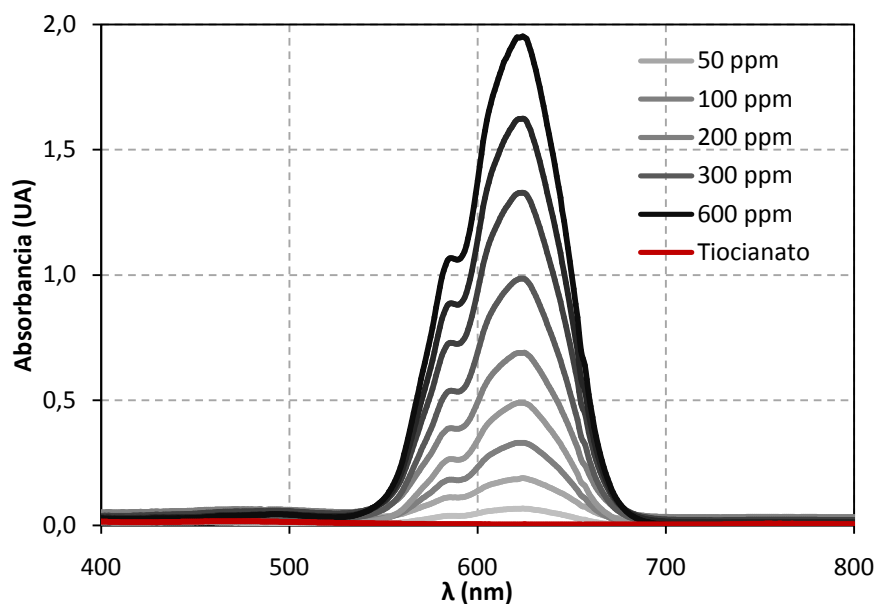


Figura 6: Espectro de absorción del complejo $\text{Co}(\text{SCN})_4^{-2}$ en acetona para distintas concentraciones de Co^{2+} .

El método analítico elegido es rápido y simple. Además, las muestras de mayor concentración de Co^{2+} no requieren una dilución previa, ya que sus valores de absorbancia se encuentran en el intervalo lineal de la curva de calibración, disminuyendo así el error en la cuantificación al no haber necesidad de diluirlas antes de su medición.

El protocolo consiste en tomar 1,0 mL de la muestra conteniendo Co^{2+} , agregar 2,5 mL de una solución de tiocianato de amonio 3,33 M y llevar a un volumen final de 10,0 mL con acetona.

En la Figura 7 se muestra la curva de calibración obtenida para soluciones patrón de concentraciones entre 15 y 600 ppm de cobalto. El valor de absorbancia medido corresponde al máximo centrado en $\lambda = 625 \text{ nm}$. Para la determinación de los coeficientes característicos de la recta, se realizó una regresión lineal por cuadrados mínimos cuyos resultados se presentan en la Tabla II.

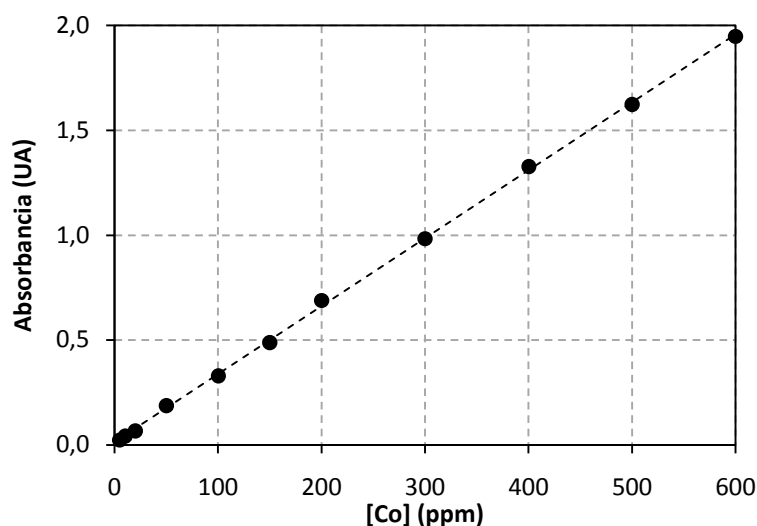


Figura 7: Curva de calibración para la determinación de Co^{2+} mediante la formación del complejo $\text{Co}(\text{SCN})_4^{-2}$ en acetona ($\lambda = 625 \text{ nm}$).

Tabla II: Coeficientes característicos para la curva de calibración del complejo $\text{Co}(\text{SCN})_4^{-2}$.

Pendiente	0,00323
Ordenada al origen	0,01345
R^2	0,9996
Límite de detección	1 ppm
Límite de cuantificación	3 ppm

Por otro lado, también se analizó la estabilidad del complejo. Para ello, se midió la absorbancia en función del tiempo para el patrón de 50 ppm de Co^{2+} . La cubeta fue correctamente tapada para evitar la volatilización de la acetona, lo cual conduciría a variaciones en la concentración. Los resultados obtenidos confirman que el complejo de $\text{Co}(\text{SCN})_4^{-2}$ es sumamente estable dentro del tiempo en que tiene lugar la medición. Esto contribuye a la confiabilidad y reproducibilidad del método empleado para la determinación de cobalto.

3. Isotermas de adsorción a temperatura ambiente

3.1. Materiales y metodología

Las medidas de adsorción se realizaron equilibrando a temperatura ambiente una serie de suspensiones cuya concentración de adsorbente fue de 4 g L^{-1} (ca. 0,2 g de Fe_3O_4 en 50 mL), conteniendo $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ en diferentes concentraciones iniciales. La fuerza iónica se fijó en 0,1 M con KNO_3 y el tiempo de equilibrio fue de 3 horas con agitación orbital a 530 rpm.

El pH se ajustó agregando NaOH 0,1 ó 0,01 M. Si bien el pH de cada suspensión tendía a decrecer con el aumento de la adsorción del Co^{2+} , luego alcanzaba un valor constante en todos los casos. Por ello, el pH de equilibrio fue medido nuevamente en cada una de las suspensiones, y se tomó como el de adsorción al promedio estadístico de todos los pH de las muestras de la serie. La desviación estándar de cada serie no excedió las 0,1 unidades de pH. Se tomaron con pipeta automática 5 mL de cada suspensión a tiempo cero (C_0) y al cabo de 3 horas (C_e), y se los centrifugó a 2000 rpm durante 10 minutos. Se midió espectrofotométricamente la concentración de Co^{2+} en ambos sobrenadantes y por diferencia se calculó la cantidad de Co^{2+} adsorbido ($C_s = C_0 - C_e$).

3.2. Resultados y discusiones

Las isotermas de adsorción obtenidas a pH 7,0, 7,5 y 7,9 se muestran en la Figura 8. Como puede observarse, la capacidad de adsorción depende de la concentración inicial de los iones Co^{2+} . Cuando ésta es baja, la capacidad de adsorción aumenta rápidamente. Luego, cuando la concentración inicial aumenta, la velocidad de incremento de la capacidad de adsorción disminuye. Se verifica que ésta depende fuertemente del pH, y que aumenta con él.

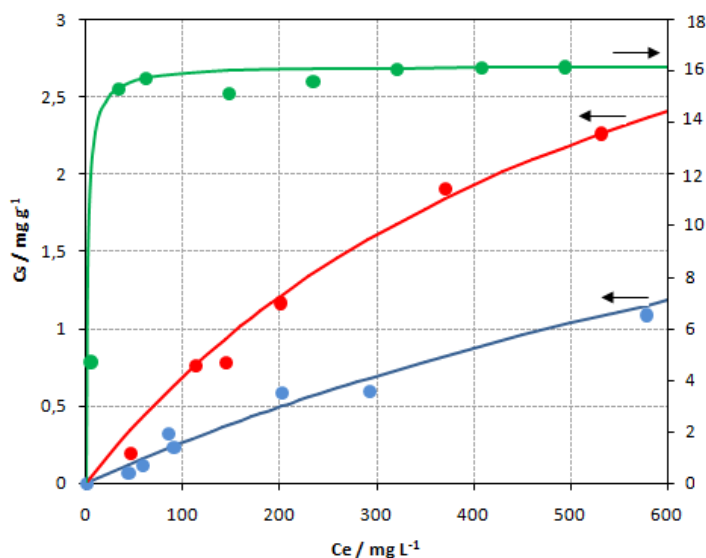


Figura 8: Isotermas de adsorción de Co^{2+} sobre magnetita a temperatura ambiente, para $I = 0,1\text{M KNO}_3$, $(m/V) = 4 \text{ g L}^{-1}$ y pH 7,0, 7,5 y 7,9. Las líneas sólidas representan el modelo de Langmuir.

También se realizaron isotermas de adsorción a pH 6,0, 8,6 y 10,0. A pH 6,0 la adsorción de los cationes metálicos está desfavorecida como consecuencia de la repulsión coulombica entre los iones Co^{2+} y los sitios protonados $-\text{FeOH}_2^+$ en la superficie de la magnetita. La concentración de cobalto medida al cabo de las 3 horas de equilibrio no registró variaciones. A pH 8,6 y 10,0, el producto $[\text{Co}^{2+}][\text{OH}]^2$ excede el valor del de solubilidad ($K_s = 1,5 \times 10^{-15}$) en aproximadamente un orden de magnitud, por lo cual una fracción importante de los iones Co^{2+} precipitan como hidróxido de cobalto sobre la superficie del óxido, además de ocurrir su remoción de la solución por adsorción. Como no puede diferenciarse las especies Co^{2+} y $\text{Co}(\text{OH})^+$ que son adsorbidas de las que precipitan como hidróxido, no es posible relacionar la adsorción de moléculas de Co^{2+} con su concentración en un medio acuoso mediante el modelo de Langmuir. Por lo tanto, se evitó trabajar a los pH en los que ocurre la precipitación del hidróxido.

Los parámetros característicos del modelo de Langmuir se presentan en la Tabla III. En la misma se observa que la constante b relacionada con la energía de adsorción, aumentan con el pH. Se obtuvieron coeficientes de correlación (R^2) satisfactorios para este modelo.

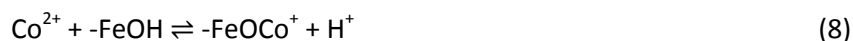
Tabla III: Parámetros característicos del modelo de Langmuir a diferentes pH.

pH	$C_{s \text{ max}} (\text{mg g}^{-1})$	$10^2 \times b (\text{L mg}^{-1})$	R^2
7,0	3,49	0,073	0,9749
7,5	4,30	0,171	0,9965
7,9	14,86	43,81	0,9816

Entre los pH 7,5 y 7,9, se registra un aumento significativo de la adsorción, esto se debe a que la especie $\text{Co}(\text{OH})^+$ comienza a destacarse a partir de $\text{pH} \sim 7,5$. Por otra parte, el abrupto aumento en el valor de $C_{s \text{ max}}$ tiene lugar aproximadamente una unidad de pH por debajo del de precipitación, $\text{pH} \sim 8,5$, y cuando la superficie de la magnetita tiene una alta carga negativa.

Los coeficientes de correlación para el modelo de Freundlich fueron poco satisfactorios, observándose un importante desvío del modelo frente a los valores experimentales, sobre todo en los puntos de saturación de la curva de adsorción, por lo cual fue descartado para el tratamiento de los datos. El hecho de que los puntos experimentales sean modelados por Langmuir y no por Freundlich indica que el recubrimiento de las partículas de adsorbente sería en forma de monocapa.

Anteriormente, se señaló que el pH inicial de la suspensión tendía a decrecer con el aumento de la adsorción del Co^{2+} , para luego alcanzar un valor constante. Este hecho es indicativo del reemplazo de los protones superficiales de la magnetita por el catión metálico adsorbido. Teniendo en cuenta la especiación del Co^{2+} en solución y la superficial de la magnetita para los pH estudiados, puede plantearse el siguiente mecanismo de adsorción:



La adsorción tiene lugar preferentemente con el ion metálico en su forma desolvatada, lo que facilita su aproximación a la superficie ya que desprovisto de su esfera de solvatación tiene un impedimento estérico menor, aumentando su densidad de carga y por ende la interacción electrostática con la superficie. La adsorción de Co(OH)^+ (primer producto de hidrólisis del Co^{2+} , ecuación (11)) se ve favorecida frente a la del Co^{+2} , debido a que posee una energía de desolvatación mucho menor.

3.3. Cálculos de parámetros termodinámicos

La determinación de la variación de la energía libre de Gibbs ΔG^0 asociada al proceso de adsorción de Co^{2+} sobre la superficie de la magnetita se realizó a partir del cálculo de la constante de equilibrio termodinámica K_0 . La constante de equilibrio aparente K_c para diferentes concentraciones iniciales C_0 del catión Co^{2+} es:

$$K_c = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{C_e \cdot m} \quad (12)$$

donde $(C_0 - C_e)$ es la concentración de equilibrio de Co^{2+} sobre la superficie de la magnetita (mg L^{-1}), C_e es la concentración equilibrio de Co^{2+} en solución (mg L^{-1}), V es el volumen de la suspensión (mL) y m es la masa de magnetita (g).

Graficando $\ln K_c$ vs C_e y extrapolando a cero, se obtuvo el valor del logaritmo de la constante de equilibrio termodinámica $\ln K_0$, a partir del cual se calculó ΔG^0 (ecuación (13)). La energía libre de Gibbs proporciona una medida de la espontaneidad del proceso de adsorción. Esta se relaciona con la constante de equilibrio según:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_0 \quad (13)$$

donde R es la constante de los gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) y T es la temperatura del sistema (K).

Los parámetros termodinámicos característicos de la isoterma de adsorción de Co^{2+} sobre magnetita a temperatura ambiente se muestran en la Tabla IV y fueron calculados a partir del gráfico de $\ln K_c$ vs C_e y de la ecuación (13).

Tabla IV: Constante de equilibrio K_o y variación de la energía libre de Gibbs ΔG° para la adsorción de Co^{2+} sobre Fe_3O_4 a distintos pH.

pH	K_o	ΔG° (KJ mol ⁻¹)
7,00	62,86	-10,26
7,50	105,98	-11,55
7,90	928,16	-16,93

4. Conclusiones

El modelo de Langmuir ajusta mejor los datos experimentales que el de Freundlich, lo que indicaría un proceso de adsorción de las especies de Co^{2+} es en monocapa. La adsorción de los iones Co^{2+} sobre la superficie de magnetita aumenta con el pH. Ésta es principalmente de tipo química, con una contribución electrostática parcial debida a la interacción entre las partículas de magnetita con densidad de carga superficial negativa y los iones metálicos positivos.

Así mismo, fue posible determinar los parámetros termodinámicos característicos de este sistema. La energía libre de Gibbs ΔG° proporciona una medida de la espontaneidad del proceso de adsorción. Los cálculos realizados muestran que si bien el Co^{2+} presenta mayor afinidad por la superficie de la magnetita con el aumento del pH, la diferencia no es significativa.

La adsorción tiene lugar preferentemente con el ion metálico desolvatado, ya que así hay una menor repulsión estérica con la superficie y una mayor atracción electrostática. La especie $\text{Co}(\text{OH})^+$, producto de la hidrólisis del ion Co^{2+} , pareciera ser adsorbida preferentemente respecto de este último por su menor energía de desolvatación.

Capítulo III:

Adsorción de Zn^{2+} sobre magnetita

1. Introducción

Véase Capítulo II: sección 1.

2. Zinc

2.1. Especiación en solución

El Zinc es un elemento metálico perteneciente a la primera serie de transición. Se encuentra asociado frecuentemente con el Plomo. Las diferentes especies de Zinc presentes en solución acuosa dependen del pH y son Zn^{2+} , $ZnOH^+$, $Zn(OH)_2$, $Zn(OH)_3^-$ y $Zn(OH)_4^{2-}$.

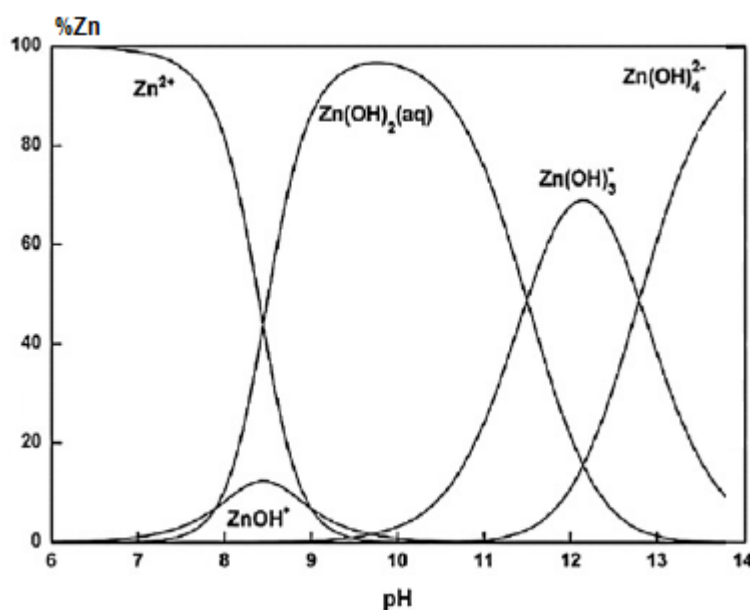


Figura 9: Especiación de Zinc en solución acuosa en función del pH a 25°C.

El Zn^{2+} es relevante a pH ácidos; a valores mayores que 7,0 se hidroliza dando el hidroxocomplejo $ZnOH^+$. Es incoloro y su comportamiento analítico es similar al del Cd^{+2} y Mg^{+2} . A un pH próximo a 7,5 comienza a precipitar el hidróxido $Zn(OH)_2$, de color blanco y tipo amorfo. La forma más soluble del hidróxido, la amorfa, que se origina de forma inmediata en solución, puede evolucionar posteriormente a otros hidróxidos u óxidos más estables. Este hidróxido tiene carácter anfotérico y se disuelve a partir de pH 11,5 para formar el anión zincato ZnO_2^{-2} ($Zn(OH)_4^{-2}$). Además, de las especies mencionadas se conoce la forma soluble $Zn(OH)_3^-$.

La Figura 9 muestra la distribución relativa de estas especies en función del pH, calculadas a partir de los valores de las constantes de hidrólisis del Zn^{2+} de la Tabla V, y del valor del producto de solubilidad del $Zn(OH)_2$ (amorfo), $K_s = 1,26 \times 10^{-17}$.

Tabla V: Constantes de hidrólisis del Zn^{2+} , según la ecuación general $Zn^{2+} + nOH^- = Zn(OH)_n^{(2-n)+}$.

n	especie	Log K_n
1	$Zn(OH)^+$	5,0
2	$Zn(OH)_2$	8,3
3	$Zn(OH)_3^-$	13,7
4	$Zn(OH)_4^{-2}$	18,0

2.2. Método de cuantificación

El análisis titrimétrico por formación de complejos se utiliza ampliamente en la cuantificación de elementos metálicos, particularmente metales de transición $2+$, M^{2+} , en solución acuosa. El EDTA tiene cuatro carboxilatos y dos grupos amino, que pueden actuar como donantes de electrones. Su potencial capacidad para la formación de enlaces covalentes coordinados a cationes metálicos hace del EDTA un ligando hexadentado. La Figura 10 muestra la estructura de sus complejos octaédricos del tipo quelato 1:1 solubles en agua.

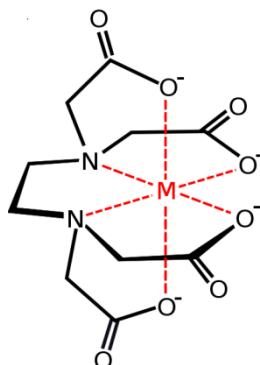
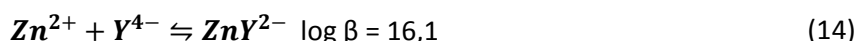
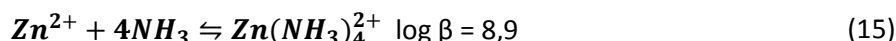


Figura 10: Complejo de ion metálico con EDTA, $M = Zn^{2+}$.

Dependiendo del pH, el EDTA puede estar parcialmente ionizado y formar menos de seis enlaces covalentes coordinados a cationes metálicos. Por lo tanto, se utiliza una solución reguladora de amonio-amoniaco a pH 10 para asegurarse que esté en su forma desprotonada Y^{4-} :



El amonio, además, actúa como complejante auxiliar del Zn^{2+} (ecuación (15)), evitando la precipitación del hidróxido metálico en medio alcalino. Como puede observarse, la constante de formación β del complejo $Zn(NH_3)_4^{2+}$ (ecuación (15)) es considerablemente menor que la del complejo ZnY^{2-} (ecuación (14)), lo cual asegura el total desplazamiento hacia la izquierda del equilibrio de la reacción (15) durante la titulación.



El punto final de la misma se alcanza por la adición de una sustancia indicadora In^{2-} que forma un complejo coloreado con el metal:



Se usó como indicador el negro de Eriocromo T (NET). Sus complejos metálicos $ZnIn$ son de color rosa fuerte o rojo en un rango de pH entre 4 y 12 y cuando el indicador In^{2-} está libre a pH 10 es de color azul. La estabilidad del complejo metal-indicador debe ser menor que la del complejo metal-EDTA, ZnY^{2-} , para que sea posible que el EDTA compita favorablemente con el indicador en la complejación de los iones Zn^{2+} . Por lo tanto, en el punto de equivalencia el siguiente equilibrio se desplaza hacia la derecha, virando el color de púrpura a azul:



El protocolo consiste en transferir cierta cantidad (10,00; 20,00 o 25,00 ml dependiendo de la concentración esperada) de muestra medida exactamente con una pipeta aforada a un Erlenmeyer. Se diluye con unos 20 ml de agua milliQ y se adicionan 2 gotas de indicador NET; la solución se torna de color rosa fuerte (Figura 11: A).

Se agrega 1 ml de la solución reguladora amonio-amoniaco 10 M y la solución adquiere una coloración púrpura, debido a la presencia del complejo $Zn(NH_3)_4^{2+}$ (Figura 11: B).

Finalmente, se titula con solución valorada de EDTA 5×10^{-3} o 5×10^{-4} M dependiendo de la concentración esperada de la muestra. En el punto final, el indicador NET no se encuentra formando complejo y la solución adquiere una coloración azulada (Figura 11: C).

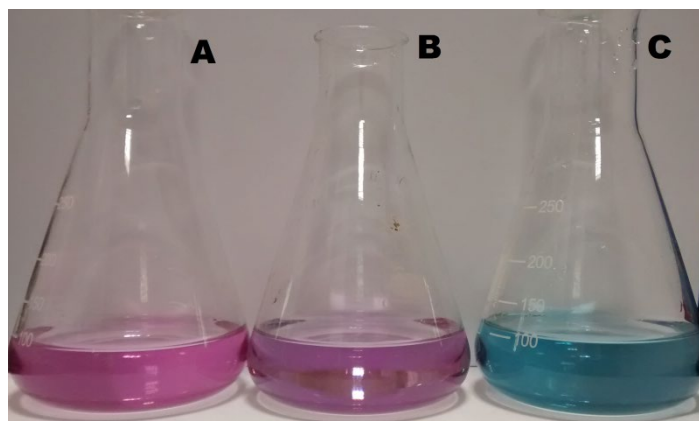


Figura 11: Titulación complejométrica de Zn^{2+} con EDTA. A: Zn^{2+} en presencia del indicador NET (color rosa). B: Zn^{2+} en presencia del indicador NET con solución reguladora pH 10 (color púrpura). C: punto final de la titulación (color azul).

En el caso de las muestras analizadas, el error en la determinación de la concentración de Zn^{2+} en solución es cercano o menor al 1%.

3. Isotermas de adsorción a temperatura ambiente

3.1. Materiales y metodología

Las medidas de adsorción se realizaron según se describe en el Capítulo II sección 3.1 referido a la adsorción de Co^{2+} sobre magnetita. La Figura 12 muestra una serie de frascos de polietileno que contienen suspensiones de magnetita con diferente contenido de Zn^{2+} , agitadas mecánicamente.



Figura 12: Adsorción de Zn^{2+} sobre magnetita a temperatura ambiente, para $I = 0,1M KNO_3$ y $(m/V) = 4 g L^{-1}$. El tiempo de equilibrio fue de 3 horas con agitación mecánica en agitador orbital a 530 rpm. El pH se ajustó mediante la adición de NaOH 0,1 o 0,01M.

3.2. Resultados

Las isothermas de adsorción obtenidas a pH 6,20, 6,80 y 7,00 se muestran en la Figura 13. Como puede observarse, la capacidad de adsorción aumenta más rápidamente cuando la concentración inicial de los iones Zn^{2+} es baja. La adsorción depende fuertemente del pH y aumenta con él dentro del rango estudiado.

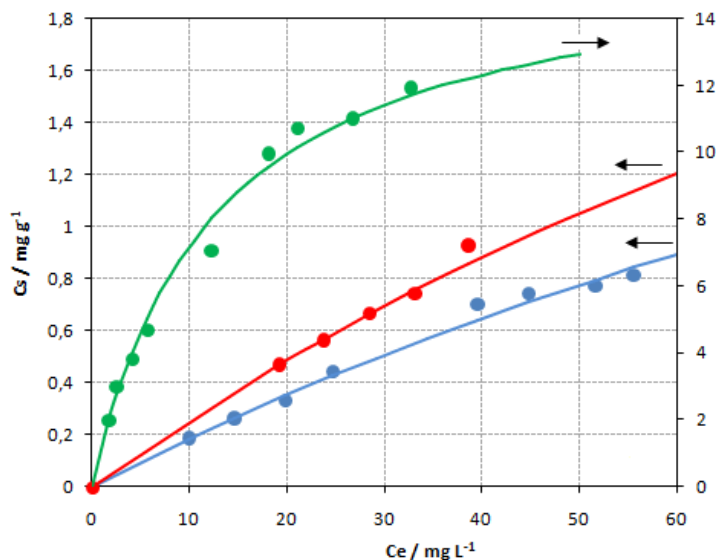


Figura 13: Isothermas de adsorción de Zn^{2+} sobre magnetita a temperatura ambiente, para $I = 0,1M KNO_3$, $(m/V) = 4 g L^{-1}$ y pH 6,20; 6,80 y 7,00. Las líneas sólidas representan el modelo de Langmuir.

Los datos experimentales se ajustaron mediante el modelo de Langmuir. Las consideraciones acerca del mismo se encuentran detalladas en el Capítulo II sección 1. Los parámetros característicos $C_{s,max}$, concentración superficial máxima por gramo de magnetita, y b , constante relacionada con la energía de unión adsorbente-adsorbato, se presentan en la Tabla VI para cada isoterma estudiada, juntamente con los factores de correlación R^2 que dan cuenta de la bondad del ajuste. Las líneas sólidas de la Figura 13 se calcularon a partir de los mencionados parámetros. Se observa, como en el caso del Co^{2+} , que la constante b y la concentración superficial máxima aumentan con el pH.

Tabla VI: Parámetros característicos del modelo de Langmuir a diferentes pH.

pH	$C_{s,max}(mg g^{-1})$	$10^2 \times b (L mg^{-1})$	R^2
6,20	3,80	0,512	0,9957
6,80	4,56	0,598	0,9981
7,00	16,22	7,651	0,9968

Los datos experimentales también fueron ajustados por el modelo de adsorción de Freundlich. Éste lleva implícito las siguientes suposiciones: el proceso de adsorción es en multicapa, la superficie no alcanza un recubrimiento máximo y la energía de adsorción decrece exponencialmente al aumentar la superficie cubierta. Se obtuvieron coeficientes de correlación poco satisfactorios, observándose un importante desvío del modelo frente a los valores experimentales, sobre todo en los puntos de saturación de la curva de adsorción, por lo cual fue descartado para el tratamiento de los datos. El hecho de que los puntos experimentales sean modelados por Langmuir y no por Freundlich indica que el recubrimiento de las partículas de adsorbente sería en forma de monocapa.

En la isoterma de pH 6,20, se observó un punto de inflexión para una concentración de equilibrio $C_e = 0,970$ mM, a partir del cual aumenta abruptamente la cantidad de iones Zn^{2+} removidos de la solución. Para la concentración inicial de Zn^{2+} correspondiente a la C_e anterior, $C_o = 1,040$ mM, y a este pH el coeficiente de reacción $Q_s = [Zn^{2+}] \cdot [OH^-]^2$ en el seno de la solución alcanza el valor del producto de solubilidad del hidróxido ($K_s = 1,26 \times 10^{-17}$). Entonces, para concentraciones iniciales de Zn^{2+} aún mayores, se cumple que $Q_s > K_s$, y estos iones van a ser removidos de la solución no sólo por adsorción sino también por precipitación del $Zn(OH)_2$. Además, debe tenerse en cuenta que para varios sistemas de adsorción se observó que el catión puede comenzar a precipitar como hidróxido sobre la superficie del adsorbente, aunque no se haya excedido en el seno de la solución el valor del producto de solubilidad, debido a que las reacciones de hidrólisis ocurrirían más fácilmente que en medio homogéneo. En tales casos, como no puede diferenciarse las especies de Zn^{2+} que son adsorbidas de las que precipitan como hidróxido, no es posible relacionar la adsorción de iones Zn^{2+} con su concentración en el medio acuoso mediante el modelo de Langmuir. Por ello, en este trabajo, se adoptó como criterio que el pH de las isotermas de adsorción medidas no fuera mayor que 7,20 (véase Figura 9) y que la concentración máxima de Zn^{2+} inicial fuese lo suficientemente baja para que en el seno de la solución el coeficiente de reacción Q_s sea menor que el producto de solubilidad K_s en por lo menos un orden de magnitud.

La adsorción de cationes hidrolizables en la superficie de los óxidos metálicos, como la magnetita, es fuertemente dependiente del pH, siendo esta la variable más restrictiva del sistema debido a que define el intervalo en el que tiene lugar la adsorción. Esta fuerte dependencia es indicativa de una quimisorción, en la que se forman complejos de esfera interna que están fuertemente asociados a la superficie cargada del óxido por medio de uniones químicas. Teniendo en cuenta la especiación del Zn^{2+} y de la magnetita, se presenta un mecanismo de adsorción análogo al desarrollado para el Co^{2+} .



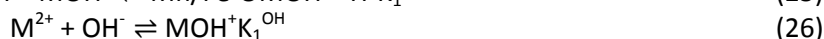
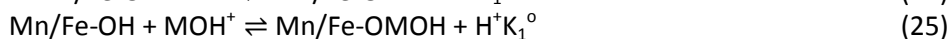
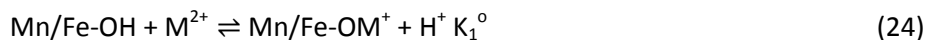
El pH inicial de la suspensión decrece con el aumento de la adsorción de las especies Zn^{2+} y $ZnOH^+$ para luego alcanzar un valor constante. Este hecho es indicativo del reemplazo de los protones superficiales de la magnetita por el catión metálico adsorbido (ecuaciones (18) y (19)).

Si bien a pH menores que 7,0 la contribución de la especie $ZnOH^+$ es despreciable (véase Figura 9), debe tenerse en cuenta que en la zona de la interfase el pH resulta más alcalino, y por lo tanto, la reacción de hidrólisis ocurre más fácilmente en la superficie que en el seno de la solución, como se mencionó anteriormente. A pH superiores al punto de carga cero de la magnetita, $pH_o \approx 6,5$, la concentración de los sitios desprotonados $-FeO^-$ aumenta debido a la reacción de desprotonación superficial. Dichos sitios son los más adecuados para adsorber iones metálicos de carga opuesta, por lo que se facilita la complejación superficial con las especies Zn^{2+} y $ZnOH^+$ (ecuaciones (20) y (21)). A pH más alcalinos tiene lugar la precipitación superficial, representada por la ecuación (23).

La máxima capacidad de adsorción C_{smax} (Tabla VI) aumenta en función del pH, presentando un incremento significativo a partir de pH 6,80. La precipitación del hidróxido limita la medición de isotermas a pH mayores de 7,20. A pH inferiores al pH_o , la densidad de carga superficial de la magnetita es positiva debido al predominio de los sitios protonados $-FeOH_2^+$. Por lo tanto, la adsorción de la especie mayoritaria Zn^{2+} es menos favorable debido a la contribución coulombica repulsiva que impide la formación de la unión de coordinación entre el oxígeno de los oxhidrilos superficiales protonados y el ion metálico.

Debe notarse en el mecanismo de adsorción presentado que, si bien los iones que se adsorben están escritos sin su esfera de hidratación, éstos son retenidos rodeados de algunas moléculas de agua, por lo que están separados de la superficie por al menos una capa de éstas.

Se ha estudiado la adsorción de varios iones metálicos pesados divalentes M^{2+} ($M = Ni, Co, Zn, Cu, Pb$) sobre los óxidos MnO_2 y Fe_2O_3 y se han correlacionado las constantes de estabilidad K_1^O de los complejos superficiales resultantes (ecuaciones (24) y (25)) con las constantes de formación de los hidroxocomplejos acuosos MOH^+ respectivos, K_1^{OH} (ecuación (26)).



La Figura 14 muestra la correlación entre las constantes de estabilidad de los complejos superficiales K_1^0 y las constantes de los hidroxocomplejos K_1^{OH} , observándose que cuanto mayor es la afinidad de M^{2+} por los átomos de oxígeno de los oxhidrilos acuosos, mayor es su preferencia por los átomos de oxígeno superficiales de los grupos oxhidrilo del Fe_2O_3 o MnO_2 . Por lo tanto, el Zn^{2+} presenta más afinidad que el Co^{2+} por los átomos de oxígeno superficiales de los óxidos hidroxilados.

El hecho de que el Co^{2+} se adsorbe en un estado más hidratado que el Zn^{2+} sobre óxidos de Fe(III) determina que se adsorba menos fuertemente al aproximarse de manera menos estrecha a los sitios de intercambio.

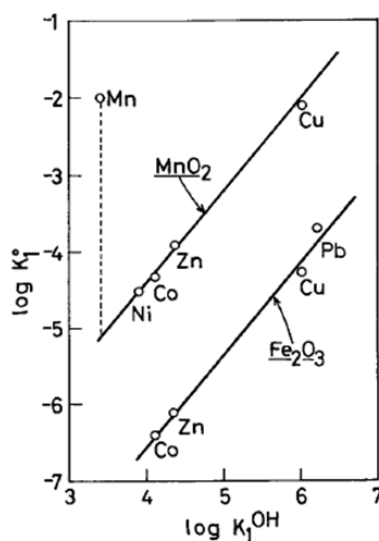


Figura 14: Correlación entre las constantes de estabilidad de los complejos superficiales K_1^0 y de los hidroxocomplejos K_1^{OH} .

La comparación de los valores de b y $C_{s\text{max}}$ de la Tabla VI con los correspondientes a las isothermas de Co^{2+} de la Tabla III corrobora este hecho, ya que para un mismo pH ambos parámetros son mayores para el Zn^{2+} .

3.3. Cálculos de parámetros termodinámicos

La determinación de la variación de la energía libre de Gibbs ΔG^0 asociada al proceso de adsorción de Zn^{2+} sobre la superficie de la magnetita se realizó a partir del cálculo de la constante de equilibrio termodinámica K_0 . La constante de equilibrio aparente K_c para diferentes concentraciones iniciales C_0 del catión Zn^{2+} es:

$$K_c = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{C_e \cdot m} \quad (27)$$

donde $(C_0 - C_e)$ es la concentración de equilibrio de Zn^{2+} sobre la superficie de la magnetita (mg L^{-1}), C_e es la concentración equilibrio de Zn^{2+} en solución (mg L^{-1}), V es el volumen de la suspensión (mL) y m es la masa de magnetita (g).

Graficando $\ln K_c$ vs C_e y extrapolando a cero, se obtuvo el valor del logaritmo de la constante de equilibrio termodinámica $\ln K_0$, a partir del cual se calculó ΔG^0 (ecuación (28)). La energía libre de Gibbs proporciona una medida de la espontaneidad del proceso de adsorción. Esta se relaciona con la constante de equilibrio según:

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_o \quad (28)$$

donde R es la constante de los gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) y T es la temperatura del sistema (K).

Los parámetros termodinámicos característicos de la isoterma de adsorción de Zn^{2+} sobre magnetita a temperatura ambiente se muestran en la Tabla VII y fueron calculados a partir del gráfico de $\ln K_c$ vs C_e y de la ecuación (28).

Tabla VII: Constante de equilibrio K_o y variación de la energía libre de Gibbs ΔG° para la adsorción de Co^{2+} y Zn^{2+} sobre Fe_3O_4 a distintos pH.

Co^{2+}			Zn^{2+}		
pH	K_o	$\Delta G^{\circ} (\text{KJ mol}^{-1})$	pH	K_o	$\Delta G^{\circ} (\text{KJ mol}^{-1})$
7,00	62,86	-10,26	6,20	21,74	-7,66
7,50	105,98	-11,55	6,80	259,46	-13,77
7,90	928,16	-16,93	7,00	1151,0	-17,46

De la comparación de los valores de ΔG° y K_o de ambos cationes a pH 7,0 se observa que el proceso de adsorción a temperatura ambiente es moderadamente más favorable para el Zn^{2+} , lo que concordaría con la mayor estabilidad de la unión química $\text{Zn}^{2+}\text{-O}$ en relación con la unión $\text{Co}^{2+}\text{-O}$.

4. Conclusiones

La adsorción de los iones Zn^{2+} sobre la superficie de magnetita aumenta con el pH, siendo principalmente de tipo química con una contribución electrostática. Ésta tiene lugar a través de las especies Zn^{2+} y ZnOH^+ . A pH menores que 6,0, en el que predominan los sitios protonados de la magnetita $-\text{FeOH}_2^+$, la contribución coulombica repulsiva impide la adsorción de las especies anteriores, aumentando rápidamente a partir del punto de carga cero del óxido ($\text{pH}_0 \approx 6,5$). A pH mayores que 7,2 la probable precipitación superficial del hidróxido limita la medición de otras isotermas.

El mecanismo de adsorción planteado es muy similar al del Co^{2+} . Los datos experimentales se modelaron satisfactoriamente por el modelo de Langmuir, no así por Freundlich, lo que estaría indicando un recubrimiento de las especies de Zn^{2+} en forma de monocapa.

Tanto los parámetros de Langmuir como los parámetros termodinámicos, sobre todo la energía libre de Gibbs (ΔG°), demuestran una mayor afinidad del Zn^{2+} respecto del Co^{2+} por la superficie de la magnetita, lo que concuerda con la mayor estabilidad de la unión $\text{Zn}^{2+}\text{-O}$ en relación con la unión $\text{Co}^{2+}\text{-O}$, reportada en la literatura.

Capítulo IV:

Cinética de desorción de Co^{2+} sobre magnetita inducida por Zn^{2+} en solución

1. Introducción

Para analizar la velocidad de desorción del Co^{2+} inicialmente adsorbido sobre Fe_3O_4 inducido por la presencia de Zn^{2+} en solución, se simuló en primer lugar la cinética de desorción mediante una ecuación de velocidad de primer orden: modelo de Lagergren. Este modelo considera que la velocidad de desorción es proporcional a la cantidad de sitios inicialmente ocupados por el adsorbato, según la ecuación:

$$v = \frac{dq_t^d}{dt} = k_1 \cdot (q_e^d - q_t^d) \quad (29)$$

Integrando bajo las condiciones de contorno $t = 0$ con $q_t^d = 0$ y $t = t$ con $q_t^d = q_t^d$ y operando se llega a la siguiente expresión lineal:

$$\log(q_e^d - q_t^d) = \log(q_e^d) - \frac{k_1}{2,303}t \quad (29)$$

Se graficó $\log(q_e^d - q_t^d)$ vs t para obtener los valores de k_1 y q_e^d , pero los coeficientes de correlación fueron bajos y, además, el valor de q_e^d obtenido de la ordenada al origen de la ecuación (29) no arrojó valores razonables con los resultados experimentales, sugiriendo que el proceso de adsorción no es de primer orden.

El modelo de desorción de segundo orden, modelo de Ho, considera que el mecanismo de interacción entre el adsorbato y el adsorbente es de tipo química, es decir, que están involucradas fuerzas de valencia a través del intercambio de electrones o bien, la formación de uniones principalmente covalentes (compartiendo electrones) entre el adsorbente y el adsorbato. A diferencia del modelo de cinética de primer orden, la velocidad de desorción es proporcional al cuadrado de los sitios inicialmente ocupados por el adsorbato, según la siguiente ecuación:

$$v = \frac{dq_t^d}{dt} = k_d \cdot (q_e^d - q_t^d)^2 \quad (30)$$

Separando las variables de la ecuación (30) e integrando la expresión con condiciones de contorno $t = 0$ con $q_t^d = 0$ y $t = t$ con $q_t^d = q_t^d$ se obtiene la ecuación (31):

$$q_t^d = \frac{(q_e^d)^2 \cdot k_d \cdot t}{1 + q_e^d \cdot k_d \cdot t} \quad (31)$$

Reordenando la ecuación (31) se obtiene finalmente, la expresión linealizada:

$$\frac{t}{q_t^d} = \frac{1}{k_d \cdot (q_e^d)^2} + \frac{t}{q_e^d} \quad (32)$$

A partir de la expresión (30), se define la velocidad inicial de desorción (v_o) ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$) cuando t tiende a cero:

$$v_o = k_d \cdot (q_e^d)^2 \quad (33)$$

En este caso, se obtuvieron valores del coeficiente de correlación R^2 y del parámetro cinético q_e^d muy satisfactorios.

2. Cobalto y Zinc

2.1. Método de cuantificación

La cuantificación de Co^{2+} y Zn^{2+} se realizó en forma simultánea por espectroscopía de emisión atómica por plasma inductivo (ICP-OES). Este tipo de espectrometría utiliza plasma acoplado inductivamente para atomizar la muestra. La longitud de onda de la línea espectral atómica da la identidad del elemento, mientras que la intensidad de la luz emitida es proporcional a la cantidad de átomos del elemento. Las ventajas de este método ICP-OES son: presentar excelentes límites de detección y rango dinámico lineal, capacidad multi-elemento, interferencia química baja y una señal estable y reproducible.

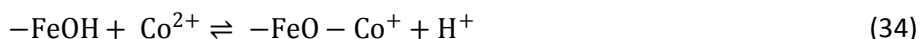
El equipo ICP-OES utilizado es Perkin-Elmer Modelo 3100 Dual View. El análisis se realizó mediante una curva de calibración con estándar externo y se seleccionaron las líneas de emisión de Co 228,616nm, 238,892nm y 230,786nm y las de emisión de Zn 213,857nm, 206,2nm y 202,548nm disponibles en el equipo. Las condiciones del plasma se detallan a continuación:

Vista del plasma	axial
Caudal de Ar(g) en la antorcha	15 L/min
Flujo nebulizador	0,8 L/min
Potencia RF	1300 watts
Distancia de visión	15,0

3. Cinética de desorción a temperatura ambiente

3.1. Materiales y metodología

Primeramente, se adsorbió Co^{2+} sobre la superficie de la magnetita. Para ello, se pusieron en contacto 6,5 mg de Co^{2+} por gramo de magnetita a pH 7,5, siguiendo el protocolo de adsorción que se detalla en el Capítulo II sección 3.1. La adsorción química que se produce puede representarse genéricamente por la siguiente ecuación:



La suspensión resultante luego de 4 horas de equilibrio se lavó 4 veces con agua milliQ para desplazar al Co^{2+} no adsorbido químicamente (adsorción inespecífica) y se secó en trampa de vacío durante 48 horas. Para cuantificar el Co^{2+} final adsorbido, se pesó una cantidad exacta del sólido y se llevó a volumen en un matraz aforado de 50,00 mL a pH 2,5 para inducir la desorción completa. Se cuantificó el Co^{2+} en el sobrenadante, obteniéndose un valor de 6,4 mg de Co^{2+} adsorbido por gramo de magnetita.

Con el sólido obtenido, se prepararon una serie de suspensiones de concentración 4,5 g L⁻¹ (ca. 0,45 g de -FeO-Co⁺ en 100 mL de agua milliQ), con concentraciones variables de Zn²⁺: 0; 15,36 y 26,11 ppm. La muestra de magnetita con Co^{2+} adsorbido utilizada en las distintas suspensiones corresponde a la misma tanda del proceso de adsorción, lo que asegura que la concentración inicial de Co^{2+} adsorbido es la misma en todos los casos. La relación de masas totales para ambos iones ($m_{\text{Zn(ac)}}$ / $m_{\text{Co(ads)}}$) varió entre 0 y 0,90 (véase Tabla VIII).

La fuerza iónica fue de 0,1 M (KNO_3), el tiempo de equilibrio de 100 minutos con agitación magnética y la temperatura de 25 °C. El pH inicial se ajustó en cada caso agregando NaOH 0,01 M hasta un valor de pH 7,4. Este valor desciende rápidamente hasta alcanzar un valor de pH final de 7,0, que permanece constante durante todo el proceso de adsorción.

A diferentes tiempos, se tomó 1 mL de la suspensión con pipeta automática calibrada, se filtró en un filtro de nylon de tamaño de poro de 0,45 μm y se llevó a volumen en un matraz aforado de 10,00 mL. La cuantificación de Co^{2+} y Zn^{2+} se realizó en forma simultánea por espectroscopía de emisión atómica por plasma inductivo (ICP-OES). Se obtiene en forma directa la cantidad de Co^{2+} desorbido (q_t^d) para diferentes tiempos.

3.2. Resultados

La Figura 15 muestra la masa de Co^{2+} desorbida por gramo de magnetita en función del tiempo para tres suspensiones de concentraciones crecientes de Zn^{2+} en solución. Los datos obtenidos experimentalmente fueron modelados por una cinética de desorción de segundo orden (ecuaciones (30) y (31)).

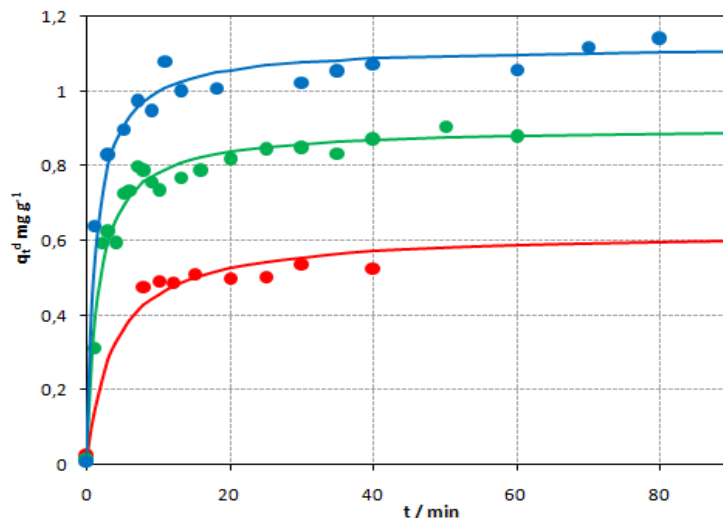


Figura 15: Cinética de desorción de Co^{2+} inducida por Zn^{2+}_{ac} . $[\text{Co}^{2+}]_o = 6,4 \text{ mg g}^{-1}$. $[\text{Zn}^{2+}]_o = 0, 15,36$ y $26,11$ ppm. Las líneas sólidas se calcularon a partir del modelo de desorción de segundo orden.

Las líneas sólidas fueron calculadas a partir de los parámetros cinéticos q_e^d y k_d presentados en la Tabla IX. Dichos parámetros se obtuvieron al graficar t/q_t^d vs t (ecuación (32)). Se determinó la velocidad inicial de desorción v_o a partir de la ecuación (33).

Tabla IX: Parámetros cinéticos k_d , q_e^d y velocidad inicial v_o para la desorción de Co^{2+} en presencia de concentraciones crecientes de Zn^{2+}_{ac} . $[\text{Co}^{2+}]_o = 6,4 \text{ mg g}^{-1}$. R^2 : factor de correlación de la expresión linealizada.

$[\text{Zn}^{2+}]$ ppm	$m \text{ Zn}_{(ac)}/m \text{ Co}_{(ads)}$	k_d $\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$	q_e^d mg g^{-1}	$v_o = k_d(q_e^d)^2$ $\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$	R^2
0	0	0,4339	0,6234	0,169	0,9985
15,36	0,53	0,7208	0,9026	0,587	0,9971
26,11	0,90	0,7431	1,1201	0,932	0,9990

A partir de la Figura 15 y la Tabla IX se puede establecer que para una relación $m \text{ Zn}_{(ac)}/m \text{ Co}_{(ads)}$ casi equivalente, el valor de la constante de velocidad de desorción de Co^{2+} , k_d , y la capacidad de desorción de equilibrio, q_e^d , aumentan aproximadamente 1,7 y 1,8 veces, respectivamente. Es decir, hay un aumento moderado en la desorción del Co^{2+} producido por la presencia de Zn^{2+} en solución.

4. Conclusiones

La cinética de desorción de Co^{2+} sobre magnetita inducida por la presencia de Zn^{2+} en solución fue modelada por una ecuación de segundo orden; este modelo se cumple por lo general en sistemas sólido-líquido donde la interacción adsorbente-adsorbato es de tipo química, lo que concuerda con la magnitud de la constante b que había sido obtenida en las isotermas de adsorción de Langmuir para ambos cationes, relacionada con la energía de unión adsorbente-adsorbato.

Tanto el estudio de las isotermas para la adsorción individual de ambos iones sobre magnetita y sus correspondientes parámetros termodinámicos, como el estudio cinético de desorción de Co^{2+} inducida por la presencia de Zn^{2+} en solución, en las condiciones experimentales realizadas, explican parcialmente su empleo para el control y disminución de los campos de radiación externos al núcleo en un reactor nuclear.

La capacidad del Zn^{2+} de desplazar al Co^{2+} previamente adsorbido sobre la superficie de la magnetita es moderada en las relaciones de concentración de ambos cationes utilizadas en los ensayos presentados anteriormente.

La concentración de Zn^{2+} agregada en el refrigerante de un reactor nuclear supera en tres órdenes de magnitud a la del Co^{2+} activo soluble (4-50 ppb y 10-60 ppt, respectivamente). Por lo tanto, el uso del Zn^{2+} para disminuir los campos de radiación en los reactores nucleares se explica más por su concentración empleada en exceso respecto a la del Co^{2+} , que debido a una muy diferente afinidad de ambos hacia la superficie de los óxidos de hierro.

Capítulo V:

Cinética de adsorción competitiva de Zn^{2+} y Co^{2+} sobre magnetita

1. Introducción

Para analizar la velocidad de adsorción competitiva del Co^{2+} y Zn^{2+} sobre Fe_3O_4 se simuló en primer lugar la cinética de adsorción mediante una ecuación de velocidad de primer orden (modelo de Lagergren). Se consideró que la velocidad de ocupación de sitios es proporcional al número de sitios libres, según la ecuación:

$$v = \frac{dq_t^a}{dt} = k_1 \cdot (q_e^a - q_t^a) \quad (35)$$

Integrando bajo las condiciones de contorno $t = 0$ con $q_t^a = 0$ y $t = t$ con $q_t^a = q_t^a$ y operando se llega a la siguiente expresión lineal:

$$\log(q_e^a - q_t^a) = \log(q_e^a) - \frac{k_1}{2,303} t \quad (36)$$

Se graficó $\log(q_e^a - q_t^a)$ vs t para obtener los valores de k_1 y q_e^a , pero los coeficientes de correlación fueron bajos y, además, el valor de q_e^a obtenido de la ordenada al origen de la ecuación (36) no arrojó valores razonables en los resultados experimentales, sugiriendo que el proceso de adsorción no es de primer orden.

El modelo de desorción de segundo orden, modelo de Ho, considera que el mecanismo de interacción entre el adsorbato y el adsorbente es de tipo química, es decir, que están involucradas fuerzas de valencia a través del intercambio de electrones o bien, la formación de uniones principalmente covalentes (compartiendo electrones) entre el adsorbente y el adsorbato. A diferencia del modelo de cinética de primer orden, la velocidad de adsorción es proporcional al cuadrado de los sitios libres, según la siguiente ecuación:

$$v = \frac{dq_t^a}{dt} = k_a \cdot (q_e^a - q_t^a)^2 \quad (37)$$

Integrando en las mismas condiciones de contorno anteriores, se obtiene:

$$q_t^a = \frac{(q_e^a)^2 \cdot k_a \cdot t}{1 + q_e^a \cdot k_a \cdot t} \quad (38)$$

Esta ecuación puede ser reordenada para obtener la expresión:

$$\frac{t}{q_t^a} = \frac{1}{k_a \cdot (q_e^a)^2} + \frac{t}{q_e^a} \quad (39)$$

Graficando $\left(\frac{t}{q_t^a}\right)$ vs $\left(\frac{t}{q_e^a}\right)$ se obtiene los parámetros k_a y q_e^a , y la velocidad inicial de adsorción (v_o) ($mg\ g^{-1}\ min^{-1}$) cuando t tiende a cero:

$$v_o = k_a \cdot (q_e^a)^2 \quad (40)$$

En este caso, se obtienen excelentes factores de correlación R^2 y el parámetro cinético q_e^a ajustaba satisfactoriamente los datos experimentales en todos los casos.

Para la pareja de cationes metálico A/B, puede definirse la selectividad (S) con la siguiente ecuación:

$$S = \frac{q_{At}^a}{q_{Bt}^a} \quad (41)$$

donde q_{it}^a (mg g^{-1}) es la cantidad de catión metálico adsorbido en la superficie de la especie adsorbente al tiempo t , q_{At}^a es la cantidad adsorbida de la especie con mayor afinidad por la superficie de la magnetita al tiempo t y q_{Bt}^a es la cantidad adsorbida de la especie con menor afinidad por la superficie al mismo tiempo t .

2. Cobalto y Zinc

2.1. Método de cuantificación

Véase Capítulo IV: sección 2.

3. Cinética de adsorción competitiva a temperatura ambiente

3.1. Materiales y metodología

Para el análisis cinético de la adsorción competitiva de los iones Zn^{2+} y Co^{2+} , se prepararon una serie de suspensiones de concentración de adsorbente de $4,5 \text{ g L}^{-1}$ (ca. $0,45 \text{ gr}$ de Fe_3O_4 en 100 mL de agua milliQ), conteniendo una relación inicial $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{Co}^{2+}]$ que expresada en ppm que varió entre 0 y 38,0, siendo la concentración inicial de Co^{2+} aproximadamente constante en toda la serie ($\approx 4,7 \text{ ppm}$); aumentando la concentración inicial de Zn^{2+} (véase Tabla X).

La magnetita empleada en las distintas suspensiones corresponde a la misma tanda de síntesis, lo que nos asegura que la distribución de tamaños de partículas y la naturaleza del adsorbente es la misma en todos los casos.

La fuerza iónica se fijó en $0,1 \text{ M}$ con KNO_3 . Las sales de los cationes metálicos fueron $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ con la finalidad de no introducir otro anión diferente al sistema. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos anteriormente en las isotermas de adsorción individual de cada uno de los iones, el pH de trabajo elegido fue de 7,0. Para ello, el pH inicial se ajustó en cada caso agregando NaOH $0,01 \text{ M}$ hasta un valor de $\text{pH} = 7,4$. Este valor desciende rápidamente hasta alcanzar un valor de pH final de 7,0, que permanece constante durante todo el proceso de adsorción. El tiempo de equilibrio fue de 150 minutos con agitación magnética y la temperatura de trabajo fue de $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

A diferentes tiempos, se tomó 1 mL de la suspensión con pipeta automática calibrada, se filtró en un filtro de tamaño de poro de $0,45 \text{ }\mu\text{m}$ y se llevó a volumen en un matraz aforado de $10,00 \text{ mL}$. La cuantificación de Co^{2+} y Zn^{2+} se realizó en forma simultánea por espectroscopía de emisión atómica por plasma inductivo (ICP-OES). Por diferencia entre el valor medido a tiempo cero y a los distintos tiempos, se calculó cantidad de Co^{2+} y Zn^{2+} adsorbido (q_t^a) sobre la superficie. Así mismo, a partir de dichos valores, se calculó la selectividad relativa de ambos cationes por la superficie de la magnetita.

3.2. Resultados

La Figura 16 muestra la masa de Co^{2+} adsorbida por gramo de Fe_3O_4 en función del tiempo para cuatro suspensiones de relación $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{Co}^{2+}]$ creciente. Los datos obtenidos experimentalmente fueron modelados por una cinética de adsorción de segundo orden (ecuaciones (37) y (39)). Este modelo es típico de adsorciones químicas.

Las líneas sólidas fueron calculadas a partir de los parámetros cinéticos q_e^a y k_a , presentados en la Tabla X, los que se obtuvieron a partir de graficar t/q_t^a vs t (ecuación (39)). Se determinó la velocidad inicial de adsorción v_o a partir de la ecuación (40).

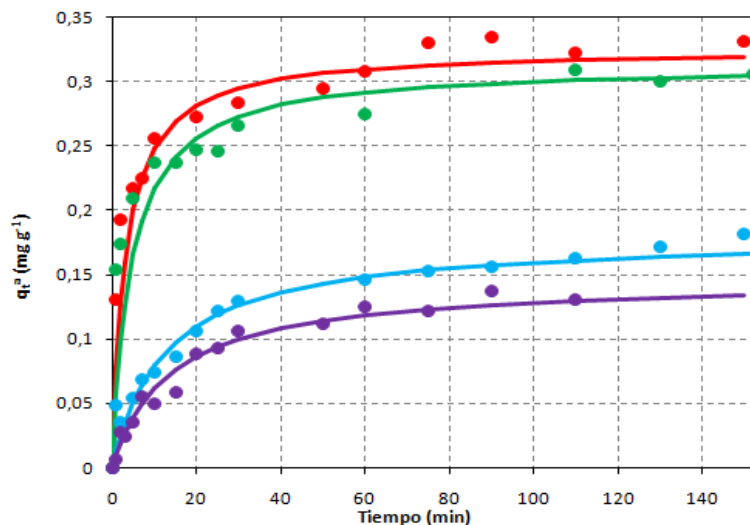


Figura 16: Cinética de adsorción competitiva de Co^{2+} en presencia de Zn^{2+} . $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{Co}^{2+}] = 0; 1,3; 13,7$ y 38 . Las líneas sólidas se calcularon a partir del modelo de adsorción de segundo orden.

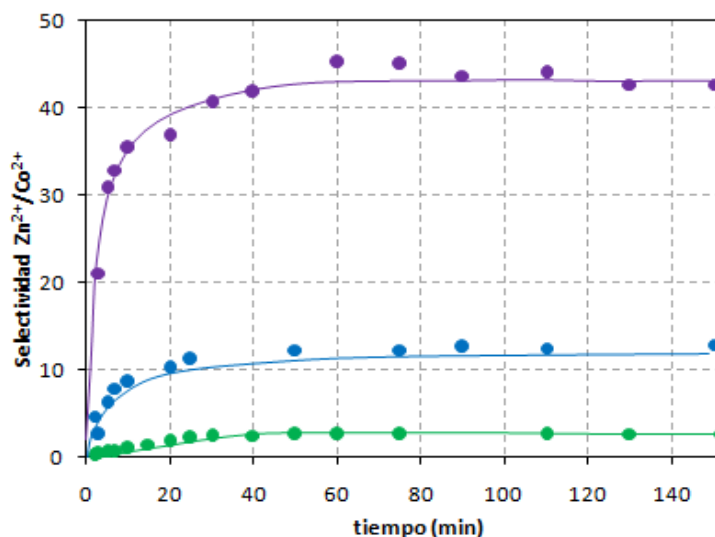


Figura 17: Selectividad de $\text{Zn}^{2+}/\text{Co}^{2+}$ por la superficie de la magnetita para relaciones iniciales de concentración $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{Co}^{2+}] = 1,3; 13,7$ y 38 .

Tabla X: Parámetros cinéticos k_a , q_e^a y v_o para la adsorción de Co^{2+} en presencia de concentraciones crecientes de Zn^{2+} . S_e es la selectividad relativa al tiempo de equilibrio. R^2 : factor de correlación de la expresión linealizada.

$[\text{Zn}^{2+}]/[\text{Co}^{2+}]$ ppm	k_a $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$	q_e^a mg g^{-1}	$v_o = k_a(q_e^a)^2$ $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$	R^2	S_e
0	0,9801	0,3255	0,1038	0,9981	-
1,3	0,7913	0,3126	0,0773	0,9991	2,6
13,7	0,4389	0,1795	0,0142	0,9991	12,6
38,0	0,2887	0,1729	0,0086	0,9986	44,0

A partir de las Figuras 16 y 17 y la Tabla X se puede observar para la relación $[Zn^{2+}]/[Co^{2+}] = 38,0$, el valor de la constante de velocidad de adsorción de Co^{2+} , k_a , y la capacidad de adsorción de equilibrio, q^a , disminuyen aproximadamente 3,4 y 1,9 veces, respectivamente. Es decir, hay una inhibición moderada en la adsorción del Co^{2+} producida por la presencia de Zn^{2+} de mayor concentración. Además, se observa un aumento de la selectividad relativa por la superficie de la magnetita con el aumento de la relación $[Zn^{2+}]/[Co^{2+}]$ en solución. El incremento de la selectividad con el tiempo en contacto, demuestra que el catión Zn^{2+} presenta mayor afinidad por la superficie.

4. Conclusiones

La cinética de adsorción competitiva de Zn^{2+}/Co^{2+} sobre la superficie de la magnetita fue modelada por una ecuación de segundo orden; este modelo se cumple por lo general en sistemas sólido-líquido donde la interacción adsorbente-adsorbato es de tipo química, lo que concuerda con la magnitud de la constante b que había sido obtenida en las isotermas de Langmuir para ambos cationes, relacionada con la energía de unión adsorbente-adsorbato.

Tanto el estudio de las isotermas para la adsorción individual de ambos iones sobre magnetita y sus correspondientes parámetros termodinámicos, como los estudios cinéticos presentados sobre la adsorción competitiva y la desorción de Co^{2+} inducida por la presencia de Zn^{2+} en solución, en las condiciones experimentales realizadas, explican parcialmente su empleo para el control y disminución de los campos de radiación externos al núcleo en un reactor nuclear.

El efecto bloqueante del Zn^{2+} observado para la adsorción de Co^{2+} cuando ambos compiten desde la solución por la superficie de la magnetita es moderado, incluso en la relación máxima inicial estudiada $[Zn^{2+}]/[Co^{2+}] \approx 38$ (expresado en ppm). Por lo tanto, el uso del Zn^{2+} para disminuir los campos de radiación en los reactores nucleares se explica más por su concentración empleada en exceso respecto a la del Co^{2+} , que debido a una muy diferente afinidad de ambos hacia la superficie de los óxidos de hierro.

Capítulo VI:

Cinética de adsorción de Co^{2+} sobre magnetita en función de la temperatura

1. Introducción

Las velocidades de reacción suelen ser muy sensibles a la temperatura. A medida que cambia la temperatura, cambia la distribución energética de las moléculas disponibles para la reacción. Así, suponiendo que las únicas moléculas que reaccionan son aquellas que interactúan superficialmente con una energía mayor que cierto valor mínimo, se puede explicar por qué las velocidades del proceso de adsorción son sensibles a la temperatura. Este valor mínimo se denomina Energía de Activación e indica la energía mínima del movimiento relativo necesaria para la reacción, y es un factor muy importante para determinar la velocidad de adsorción.

En cualquier interacción que da lugar a una reacción de adsorción, se rompen algunos enlaces químicos y se forman otros nuevos entre los grupos hidroxilos superficiales de la magnetita y los cationes metálicos, como se desarrolló en los mecanismos de adsorción de Co^{2+} y Zn^{2+} .

La constante de velocidad está determinada por la temperatura, la energía de activación de la reacción de adsorción y un factor preexponencial A, que es independiente de la temperatura y está relacionado con la naturaleza y orientación de los reactivos, según la siguiente ecuación:

$$k_a = A \cdot e^{-E_a/RT} \quad (42)$$

donde R es la constante de los gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) y T es la temperatura del sistema (K).

Tomando logaritmo natural de la ecuación (42) se tiene:

$$\ln k_a = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (43)$$

La ecuación (43) sugiere que el gráfico de $\ln k_a$ en función de $1/T$ debe ser una recta, cuya pendiente corresponde a $-E_a/R$. Así, la energía de activación se obtiene experimentalmente midiendo las constantes de adsorción k_a a diferentes temperaturas y a partir de la pendiente de dicho gráfico.

Si se conocen la energía de activación y el valor de la constante de velocidad a una temperatura, se puede calcular la constante de velocidad a cualquier temperatura del sistema (Ecuación (44)).

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = -\frac{E_a}{RT} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (44)$$

Las reacciones que tienen lugar en solución son más complejas que las reacciones que tienen lugar en fase gaseosa, ya que cualquiera sean las moléculas que chocan en solución, no sólo lo hacen entre sí, sino que están constantemente sometidas a fuerzas debidas a las diversas moléculas de disolvente vecinas. De esta manera, no sólo hay que considerar el comportamiento de los reactivos, sino también el de unas 10 o 2 moléculas de disolvente que los rodean. A pesar de esta aparente complejidad, se pueden llegar a comprender bastante bien las reacciones en solución analizando tres factores generales que afectan a la velocidad de la reacción:

- La velocidad con que se acercan y se hacen vecinas las moléculas reaccionantes que inicialmente estaban separadas. Esto se denomina velocidad de encuentro.
- El tiempo durante el cual son vecinos dos reactivos antes de separarse. Esto se denomina duración del encuentro. Durante este tiempo, los dos reactivos pueden chocar o vibrar entre ellos cientos de veces. Este factor implica un fenómeno que tiene lugar sólo en fases densas.
- Los requisitos de energía y orientación que deben satisfacer dos moléculas reaccionantes vecinas para poder reaccionar.

La velocidad a la cual se produce el encuentro, es decir, la velocidad a la cual se produce la difusión depende de la naturaleza del disolvente. Si las moléculas del disolvente son grandes y ejercen grandes fuerzas una sobre otra, impedirán el movimiento de las moléculas reaccionantes y reducirán la velocidad de las reacciones. La velocidad de difusión aumenta en medios de baja viscosidad. Otra estrategia para aumentar la velocidad de difusión es agitar constantemente el medio donde tiene lugar la reacción, como se detalla en los experimentos de adsorción superficial realizados. La velocidad de acercamiento de dos iones de carga opuesta es mayor que la velocidad de encuentro entre un ion y una especie neutra, o entre dos iones de la misma carga.

El segundo factor de control de la velocidad también implica el efecto del solvente sobre el movimiento de las moléculas reaccionantes. El efecto jaula puede aumentar la velocidad de reacción. Supóngase que dos moléculas se acercan por difusión, pero en su primera interacción no satisfacen los requisitos de energía ni de orientación necesarios para la reacción. Entonces, en vez de separarse inmediatamente, la jaula de disolvente las mantiene unidas. Durante este tiempo de encuentro, las moléculas pueden adquirir la energía o la orientación necesarias para reaccionar.

El tercer factor de control de la velocidad, el requisito de energía y orientación está determinado principalmente por la naturaleza de las especies reaccionantes.

2. Cobalto

2.1. Método de cuantificación

Véase Capítulo IV: sección 2.

3. Cinética de adsorción en función de la temperatura

3.1. Materiales y metodología

Para el análisis cinético de la adsorción de Co^{2+} sobre magnetita en función de la temperatura, se prepararon una serie de suspensiones de concentración de adsorbente de $4,5 \text{ g L}^{-1}$ (ca. 0,45 gr de Fe_3O_4 en 100 mL de agua milliQ) y la concentración inicial de Co^{2+} fue aproximadamente constante en toda la serie ($\approx 4 \text{ ppm}$). Las temperaturas de trabajo fueron 40, 60 y 80 °C (véase Tabla XI).

La magnetita empleada en las distintas suspensiones corresponde a la misma tanda de síntesis, lo que nos asegura que la distribución de tamaños de partículas y la naturaleza del adsorbente es la misma en todos los casos.

La fuerza iónica se fijó en 0,1 M con KNO_3 . La sal del catión metálico empleada fue $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ con la finalidad de no introducir otro anión diferente al sistema. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos anteriormente en la isoterma de adsorción individual, el pH de trabajo elegido fue de 7,0. Para ello, el pH inicial se ajustó en cada caso agregando NaOH 0,01 M hasta un valor de $\text{pH} = 7,4$. Este valor desciende rápidamente hasta alcanzar un valor de pH final de 7,0, que permanece constante durante todo el proceso de adsorción. El tiempo de equilibrio fue de 100 minutos con agitación magnética. El sistema de reacción es introducido en una celda con camisa donde circula agua termalizando el mismo a la temperatura deseada.

A diferentes tiempos, se tomó 1 mL de la suspensión con pipeta automática calibrada, se filtró en un filtro de nylon de tamaño de poro de $0,45 \mu\text{m}$ y se llevó a volumen en un matraz aforado de 10,00 mL. La cuantificación de Co^{2+} se realizó por espectroscopía de emisión atómica por plasma inductivo (ICP-OES). Por diferencia entre el valor medido a tiempo cero y a los distintos tiempos, se calculó cantidad de Co^{2+} adsorbido (q_t^a) sobre la superficie.

3.2. Resultados

La Figura 18 muestra la masa de Co^{2+} adsorbida por gramo de Fe_3O_4 en función del tiempo para las distintas temperaturas ensayadas. Los datos obtenidos experimentalmente fueron modelados por una cinética de adsorción de segundo orden (ecuaciones (37) y (39)). Este modelo es típico de adsorciones químicas.

Las líneas sólidas fueron calculadas a partir de los parámetros cinéticos q_e^a y k_a , presentados en la Tabla XI, los que se obtuvieron a partir de graficar t/q_t^a vs t (ecuación (39)). Se determinó la velocidad inicial de adsorción v_0 a partir de la ecuación (40).

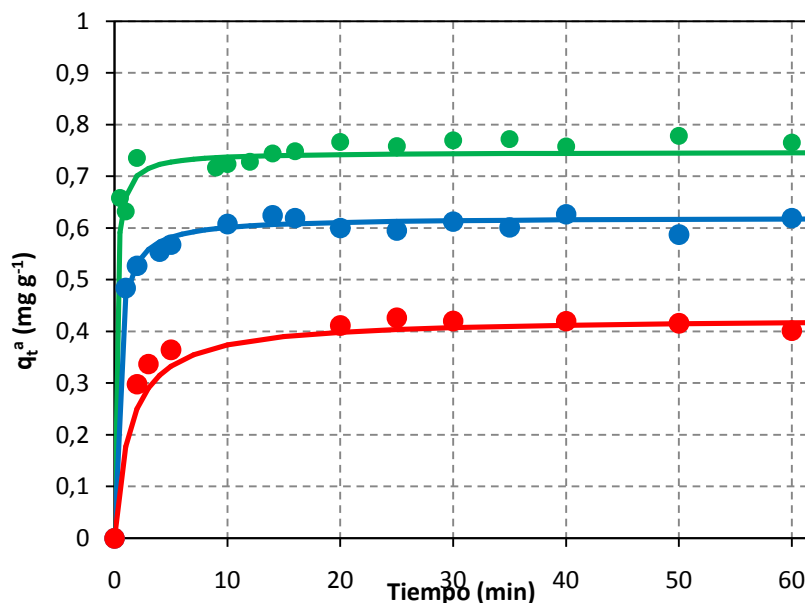


Figura 18: Cinética de adsorción de Co^{2+} sobre magnetita. T ($^{\circ}\text{C}$) = 40; 60 y 80. Las líneas sólidas se calcularon a partir del modelo de adsorción de segundo orden.

Tabla XI: Parámetros cinéticos k_a , q_e^a y velocidad inicial v_0 para la adsorción de Co^{2+} a distintas temperaturas. R^2 : factor de correlación de la expresión linealizada.

Temperatura $^{\circ}\text{C}$	k_a $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$	q_e^a mg g^{-1}	$v_0 = k_a(q_e^a)^2$ $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$	R^2
40	1,6641	0,4267	0,3030	0,9994
60	4,8179	0,6212	1,8592	0,9991
80	10,1761	0,7470	5,6784	0,9995

A partir de la Figura 18 y la Tabla XI se puede observar que, el valor de la constante de velocidad de adsorción de Co^{2+} , k_a , y la capacidad de adsorción de equilibrio, q_e^a , aumentan con el incremento de la temperatura.

A partir de los datos presentados en la Tabla XI, puede graficarse $\ln K_a$ en función de $1/T$ y calcular la energía de activación de la reacción de adsorción de Co^{2+} sobre magnetita a partir de la pendiente de la recta y la ecuación (43) (véase Figura 19).

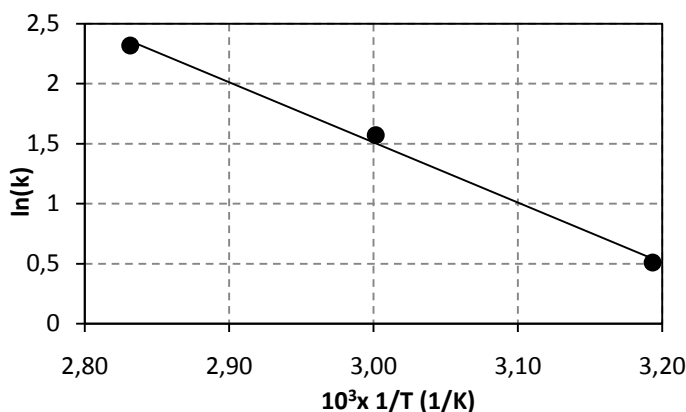


Figura 19: $\ln K_a$ en función de $1/T$ para la reacción de adsorción de Co^{2+} sobre magnetita.

Tabla XII: Cálculo de la energía de activación para la reacción de adsorción de Co^{2+} sobre magnetita.

Pendiente (K)	-5017,6
Ordenada al origen	16,564
R^2	0,9957
R ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)	8,314
E_a (KJ mol^{-1})	41,716

4. Conclusiones

Se caracterizó la interacción de Co^{2+} sobre la superficie de la magnetita en función de la temperatura, observándose un aumento de la adsorción con el incremento de ésta. A partir de las constantes de velocidad de adsorción para cada temperatura, se determinó gráficamente el valor de la energía de activación (E_a) del proceso.

Conclusiones generales

Se estudiaron varios factores termodinámicos y fisicoquímicos que subyacen en la prevención de la incorporación del ^{60}Co a la superficie de los óxidos pasivantes de los materiales estructurales con la adición de Zinc en el refrigerante. Esta estrategia busca reducir los campos de radiación externos al núcleo en las centrales nucleares Atucha I y Atucha II.

El desarrollo de técnicas analíticas de cuantificación de Cobalto y Zinc en forma individual y simultánea se logró satisfactoriamente. En todos los casos, el método analítico elegido es rápido, simple y altamente reproducible, lo que permite analizar gran cantidad de muestras en un tiempo relativamente corto. Las muestras de mayor concentración de Co^{2+} , Zn^{2+} y $\text{Zn}^{2+}/\text{Co}^{2+}$ no requirieron una dilución previa, disminuyendo así el error en la cuantificación.

Se caracterizó la interacción superficial de Co^{2+} y Zn^{2+} sobre la superficie de la magnetita en forma individual y su dependencia con el pH. Para ambos cationes metálicos, se observó un aumento de la adsorción con el incremento del pH del medio. Los datos experimentales fueron ajustados por el modelo de Langmuir, es decir, que el proceso de adsorción de Co^{2+} y Zn^{2+} es en monocapa. Ésta es principalmente de tipo química, con una contribución electrostática parcial debida a la interacción entre las partículas de magnetita con densidad de carga superficial negativa y los iones metálicos positivos. Además, se determinaron los parámetros termodinámicos característicos de estos sistemas. La energía libre de Gibbs (ΔG^0) proporciona una medida de la espontaneidad del fenómeno de adsorción. Los cálculos realizados muestran que tanto el Co^{2+} como el Zn^{2+} presentan mayor afinidad por la superficie de la magnetita con el aumento del pH. Comparando los valores de ΔG^0 para ambas especies a pH 7,0, se concluye que el Zn^{2+} presenta mayor afinidad por la superficie del adsorbente, lo que se corresponde con la mayor estabilidad de la unión $\text{Zn}^{2+}\text{-O}$ en relación con la unión $\text{Co}^{2+}\text{-O}$.

La capacidad del Zn^{2+} en solución de desplazar al Co^{2+} previamente adsorbido sobre la superficie de la magnetita es moderada en las relaciones de concentración de ambos cationes ensayadas. La cinética de desorción de Co^{2+} fue modelada por una ecuación de segundo orden. Este modelo es característico de sistemas sólido-líquido donde la interacción adsorbente-adsorbato es de tipo química, lo que concuerda con los resultados obtenidos en las isotermas de adsorción de Langmuir para ambos cationes.

Los ensayos cinéticos de interacción competitiva de $\text{Zn}^{2+}/\text{Co}^{2+}$, demostraron un leve efecto bloqueante por parte del Zn^{2+} para la adsorción de nuevo Co^{2+} cuando ambos compiten desde la solución por la superficie de la magnetita. Esta cinética competitiva también fue ajustada por una ecuación de segundo orden. Se evidenció un aumento de la selectividad relativa por la superficie del adsorbente con el aumento de la relación $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{Co}^{2+}]$ en solución. El incremento de la selectividad con el tiempo en contacto demostró que el catión Zn^{2+} presenta mayor afinidad por la superficie.

Se caracterizó la interacción de Co^{2+} sobre la superficie de la magnetita en función de la temperatura, observándose un aumento de la adsorción con el incremento de ésta.

En base a los experimentos desarrollados, la eficiencia del Zn^{2+} para disminuir los campos de radiación en los reactores nucleares se explica más por su concentración empleada en exceso respecto a la del Co^{2+} , que debido a una muy diferente afinidad de ambos hacia la superficie de los óxidos pasivantes de los materiales estructurales. La concentración de Zn^{2+} agregada en el refrigerante supera en tres órdenes de magnitud a la del Co^{2+} activo soluble, el fenómeno de selectividad superficial se encuentra sumamente incrementado.

Referencias

- M. A. Blesa, R. M. Larotonda, A. J. Maroto y A. E. Regazzoni, *Colloids and Surfaces*, **5**, 197-208 (1982).
- H. Tamura, E. Matijević y L. Meites, *J. Colloid. Interface Sci.*, **92**, 303-314(1983).
- R.O. James y T.W. Healy, *J. Colloid Interface Sci.*, **40**, 42, 53, 65 (1972).
- D. T. Harvey y R.W. Linton, *Colloids and Surfaces*, **11**, 81-96 (1984).
- N. Z. Misak, H. F. Ghoneimy y T. N. Morcos, *J. Colloid Interface Sci.*, **184**, 31-43 (1996).
- M. M. Benjamin y J.O. Leckie, *J. Colloid. Interface Sci.*, **79**, 209 (1981).
- M. Liu, Ch. Chen, J. Hu, X. Wu y X. Wang, *J. Phys. Chem.*, **115**. 25234-25240 (2011).
- J. Korb y B. Stellwag, *Nuclear Energy*, **36**, 377-383 (1997).
- C. A. Goetz, T. C. Loomis y H. Diehl, *Anal. Chem.* **22**, 798 (1950).
- W. J. Blaedel y H. T. Knight, *Anal. Chem.* **26**, 741 (1954).
- M. Zmitko, T. Grygar, V. Stengl, J. Subrt y A. Klarikova, *P.P. Chem.* **31**, 15-19 (2000).
- M. Fuse, M. Nagase, N. Usui, Y. Sato y M. Aizawa. *Nuc. Sci. Eng.* **181**, 175-190 (2015).
- Yuh-Shan Ho, *Journal of Hazardous Materials*, **B136**, 681-689 (2006).
- Beverskog, B.; The rol of Zinc in LWRs. Water Conference (2004).
- C.F. Baes y R. E. Mesmer; The hydrolysis of cations, Wiley&sons, New York, 1976.
- Tigeras, B. Stellwag, N. Engler, J. L. Bretelle y A. Rocher, Understanding the zinc behavior in PWR primary coolant: a comparison between French and German experience, in Proceeding of NPC' 08, Berlin, Germany, September 7-13, 2008, paper 1.01.
- F. Burriel Martí, F. Lucena Conde, S. Arribas Jimeno y J. Hernández Méndez; Química Analítica Cualitativa, 18ª edición, Thomson, Buenos Aires, 2008.
- Sandel E.B.; Colorimetric Determination of Traces of Metals.
- Kolthoff, I. M., Sandell, E. B., Meehan, E. J. y Bruckenstein, S.; Análisis químico cuantitativo, 6ª edición, Nigar, Buenos Aires, 1972.