

Adsorción de uranio (VI) en clinoptilolita

Iván Rodríguez Acosta, J. Igancio Dávila Rangel,
Hugo López Del Río

Unidad Académica de Estudios Nucleares, UAZ, Zacatecas, Mx
rshivan@hotmail.com, idavilara@gmail.com, hlopez@hotmail.com

RESUMEN

El uranio es uno de los metales pesados que se puede encontrar en las aguas residuales industriales, es un elemento tóxico para los seres humanos en el medio ambiente. En este trabajo, la zeolita natural clinoptilolita es usada como un adsorbente para la eliminación de uranio de soluciones acuosas. Se estudió en dos lotes, el primero en su forma natural y el segundo lote fue acondicionado a forma Na^+ , con la finalidad de comparar la capacidad de adsorción. Se estudiaron los efectos de los parámetros de tiempo de contacto, pH y la concentración de uranio en solución, para determinar las mejores condiciones de adsorción. El equilibrio se logró a los 50 minutos, la adsorción se demostró a valores de pH de 2 a 10, encontrando un pH de 5 como óptimo. De acuerdo a los resultados obtenidos se comprobó que la clinoptilolita es un adsorbente eficiente, logrando un 87.25% de adsorción de uranio en su forma natural, mientras que la clinoptilolita acondicionada a forma Na alcanza los 93.15% de uranio adsorbido.

PALABRAS CLAVE

uranio, clinoptilolita, adsorción, agua residual.

ABSTRACT

Uranium is one of the heavy metals that can be found in industrial wastewater, it is a toxic element to humans and in the environment. In this work, the natural zeolite clinoptilolite is used as an adsorbent for the removal of uranium from aqueous solutions. It was studied in two batches, the first one is in its natural form and the second batch was conditioned to Na^+ form, to compare the adsorption capacity. The effects of the parameters of contact time, pH and the concentration of uranium in the solution were studied, to determine the best adsorption conditions. The balance was achieved at 50 minutes, the adsorption was demonstrated at pH values of 2 to 10, finding a pH of 5 as optimal. According to the results obtained, it was found that clinoptilolite is an efficient adsorbent, achieving 87.25% adsorption of uranium in its natural form, while clinoptilolite conditioned to Na^+ form reaches 93.15% of adsorbed uranium.

KEYWORDS

Uranium, clinoptilolite, adsorption, wastewater.

INTRODUCCIÓN

El uranio es el elemento natural más pesado, radiactivo y químicamente tóxico. En su estado natural aparece como una mezcla de tres isótopos: ^{234}U (0.01%), ^{235}U (0.71%) y ^{238}U (99.28%), químicamente ambos se comportan igual pero tienen propiedades radiactivas diferentes. El ^{235}U es usado como combustible para los reactores nucleares.¹

Existen varios métodos para eliminar el uranio de soluciones acuosas, como la precipitación química, ósmosis inversa, extracción por solvente y la adsorción. Entre estos la adsorción es un método muy usual debido a su alta eficiencia, facilidad de manejo y disponibilidad de diferentes materiales adsorbentes.

El proceso de adsorción es un proceso de transferencia de masa por el cual una sustancia es transferida desde una fase líquida hasta la superficie de un sólido donde se une por interacciones físicas o químicas. Se han estudiado diferentes tipos de adsorbentes para eliminar el uranio, pero en general todo material sólido con estructura porosa puede ser empleado como adsorbente, pero la capacidad de adsorción dependerá de su estructura interna y área superficial.

Diversos investigadores han demostrado la gran eficiencia que tiene la clinoptilolita en los procesos de adsorción, lo cual la han convertido en la zeolita natural comúnmente utilizada en los procesos de intercambio iónico.²

La clinoptilolita es una zeolita de origen natural, perteneciente al grupo de la heulandita. Está constituida por aluminosilicatos cristalinos, donde su estructura consta de una red tridimensional de tetraedros de $[\text{SiO}_4]^{-4}$ y $[\text{AlO}_4]^{-5}$, con los átomos de silicio o aluminio en el centro y los oxígenos en los vértices. Estos tetraedros, unidad fundamental, se enlazan por sus átomos de oxígeno originando estructuras poliédricas que constituyen las estructuras secundarias. La presencia de $[\text{AlO}_4]^{-5}$ origina un exceso local de carga la cual es neutralizada por los denominados cationes de compensación tales como Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , etc. Los cationes de compensación presentes en la estructura de la clinoptilolita pueden ser desplazados o sustituidos, de acuerdo a su radio iónico y concentración de la carga. A esto se le conoce como capacidad de intercambio catiónico, y está relacionado con la cantidad de aluminio presente en la red zeolítica.³

El proceso de intercambio iónico en las zeolitas depende de la naturaleza de las especies catiónicas, el tamaño del catión tanto hidratado como deshidratado y la carga del catión, además de la temperatura, la concentración de las especies catiónicas en solución, las especies aniónicas asociadas con el catión en solución y el solvente, así como las características de los materiales.

Existen diversas investigaciones sobre la capacidad que tiene la clinoptilolita para adsorción de uranio y otros metales o gases. En 2016 Aghadavoud y colaboradores⁴ estudian a la clinoptilolita como un adsorbente natural para la eliminación de uranio de soluciones acuosas, encontrando las condiciones óptimas de tiempo de contacto (2 horas), pH (7.2) y temperatura ambiente logrando adsorber un 98.55% de uranio.⁴ Kilincarslan y colaboradores estudian la adsorción de uranio sobre una clinoptilolita de origen Turco, encontrando como condiciones óptimas un pH de 5, un tiempo de contacto de 2 horas, de esta forma logran un 82.9% de adsorción de uranio.⁵ Olmez y colaboradores

estudian el comportamiento de adsorción de una clinoptilolita proveniente de Balıkesir Turquía, la cual fue evaluada para eliminar uranio de soluciones acuosas, este estudio indica que la eliminación de uranio en soluciones acuosas depende de la concentración de uranio presente, así como del pH (pH 2), tiempo de contacto (60 minutos), temperatura (20°C) los cuales fueron encontrados experimentalmente, en estas condiciones óptimas la clinoptilolita logra adsorber un 85% de uranio.⁶

En esta investigación se tiene como propósito determinar las condiciones óptimas de adsorción en una clinoptilolita mexicana proveniente del Estado de Chihuahua para asegurar el porcentaje mayor de adsorción de uranio de una solución acuosa. La investigación se realiza en función de los parámetros experimentales como el tiempo de contacto, pH y la concentración de uranio. Además de evaluar el resultado de un proceso previo de acondicionamiento a forma Na⁺ de la clinoptilolita en la capacidad de adsorción.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

El desarrollo de esta investigación fue realizado con una muestra de una clinoptilolita, la cual fue molida y tamizada a una malla 100, posterior a esto el material fue lavado con agua desionizada y secada a una temperatura de 45°C. Los procesos de adsorción fueron realizados en dos lotes el primero fue con la zeolita en sus condiciones normales, el segundo lote fue con material acondicionado en forma Na⁺.

Acondicionamiento del material a forma Na⁺

En su estado natural contiene iones intercambiables (K⁺, Na⁺, Ca²⁺ y Mg²⁺) los cuales se encuentran neutralizando la carga negativa que le confiere el [AlO₄]⁻⁵, estos pueden ser desplazados cuando se expone la clinoptilolita a soluciones de NaCl, convirtiéndose de esta manera a su forma homoiónica, observando que este acondicionamiento a su estado sódico mejora la adsorción del uranio en solución. Con este objetivo es que se acondiciona en forma sódica siguiendo el procedimiento propuesto por Dávila.⁷

Para este procedimiento se usaron 50 g de material tamizado, los cuales fueron puestos en contacto en 1L de una solución 5 M de NaCl con agitación constante por 8 días. Una vez transcurrido el tiempo de contacto se procedió a separar las fases, estas fueron mediante centrifugación a 8000 rpm por 8 minutos, el material fue lavado nuevamente con agua desionizada para eliminar el exceso de NaCl, hasta que la prueba con solución de nitrato de plata indico la eliminación total de iones cloruro. El material fue secado a una temperatura de 45°C.⁷

Intercambio con soluciones de uranio

Se realizaron tres etapas de contactos, las cuales tenían como finalidad encontrar las condiciones óptimas para alcanzar un mayor porcentaje de adsorción de uranio. Cada muestra contenía 0.100 g de clinoptilolita y 10 ml de solución de uranio. Las soluciones de uranio se prepararon con agua tridestilada y nitrato de uranio hexahidratado (UO₂(NO₃)₂•6H₂O) a la concentración deseada en cada etapa.

En cada etapa experimental se especifican las condiciones de concentración y pH con las cuales se evaluó la adsorción. En las diversas etapas, las muestras fueron colocadas en el agitador mecánico Labquake (modelo 4002110) para optimizar el contacto entre la solución de uranio y la clinoptilolita.

Efecto del tiempo de contacto (cinética de adsorción)

En esta etapa se determina el tiempo en el cual se alcanza el equilibrio de intercambio entre el uranio y la clinoptilolita. Se efectuó el intercambio con una solución de 50 ppm de uranio y un pH de 4.5. Los tiempos de contacto fueron de 10, 20, 40, 60, 80 y 100 segundos así como 2, 5, 15, 25, 35, 50, 60, 80, 90 y 120 minutos, cada uno con agitación mecánica. De esta serie experimental se determina el tiempo de contacto necesario para alcanzar el equilibrio, mismo que se utiliza en los experimentos subsecuentes.

Efecto del pH

Para el estudio del efecto del pH en la adsorción de uranio en la clinoptilolita, cada uno de los diferentes contactos realizados en esta etapa se realizó al tiempo de contacto óptimo determinado en la sección anterior. Se trabajó con una solución de 50 ppm de uranio a diferentes valores de pH. El rango de pH fue de 2 a 12, ajustando este con soluciones de HCl y NaOH concentradas. De esta serie experimental se obtiene el valor de pH óptimo de la solución de uranio donde predomina el ión uranilo, para así disponer de una concentración adecuada de uranio para los procesos de adsorción. El pH óptimo obtenido será el mismo usado en los experimentos subsecuentes.

Efecto de la concentración de uranio

Para estudiar el efecto de la concentración de uranio en la adsorción, se efectuaron los experimentos de intercambio a concentraciones de uranio 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 y 80 ppm de uranio, con el tiempo de contacto y pH óptimos encontrados en las secciones anteriores.

Análisis de uranio

Una vez transcurrido el tiempo de contacto para cada parámetro, se procedió a separar las fases, estas fueron mediante centrifugación a 8000 rpm por 8 minutos, se recuperó el sobrenadante y se cuantificó el uranio presente mediante el método de Arsenazo-III a una longitud de onda de 651 nm.

La solución del reactivo de Arsenazo-III (Az-III) se preparó disolviendo 0.035 g de Az-III en 25 mL de HClO_4 aforando en un matraz de 100 ml. La curva de calibración se obtiene mezclando 1 ml de solución estándar de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a diferentes concentraciones de uranio (1, 5, 10, 25 y 50 ppm) con 3 mL del reactivo Az-III y se mide a 651 nm en el espectrofotómetro. Después de este procedimiento se realiza la formación del complejo UO^{2+} -Az-III, con el sobrenadante que se obtiene de cada uno de los contactos de las diferentes etapas experimentales, se trabajó de la siguiente manera: 1 ml de sobrenadante y 3 ml de Az-III, posterior a la formación del complejo se efectuó la medición de las muestras en el espectrofotómetro.

El porcentaje de uranio adsorbido en la clinoptilolita se calculó de la siguiente manera:

$$\text{Adsorción (\%)} = \left(\frac{[U]_i + [U]_f}{[U]_i} \right) * 100$$

Donde $[U]_i$ es la concentración inicial de uranio y $[U]_f$ es la concentración final de uranio (concentración encontrada en el sobrenadante).

RESULTADOS

Efecto del tiempo de contacto

En la figura 1 se muestran los resultados de adsorción para ambos lotes de clinoptilolita evaluados con respecto al tiempo de contacto. Se puede observar que el porcentaje de adsorción de la clinoptilolita en su estado natural es favorable, ya que desde los primeros minutos de contacto esta logra alcanzar hasta el 60% de adsorción de uranio. De igual forma podemos observar que el proceso de acondicionamiento del material a forma Na^+ (homoiónica) es bastante favorable ya que el porcentaje de adsorción de uranio que se logra oscila entre el 90%. Por lo tanto, se decidió utilizar un tiempo de contacto de 50 minutos, en las siguientes etapas experimentales con el propósito de asegurar el equilibrio en el sistema.

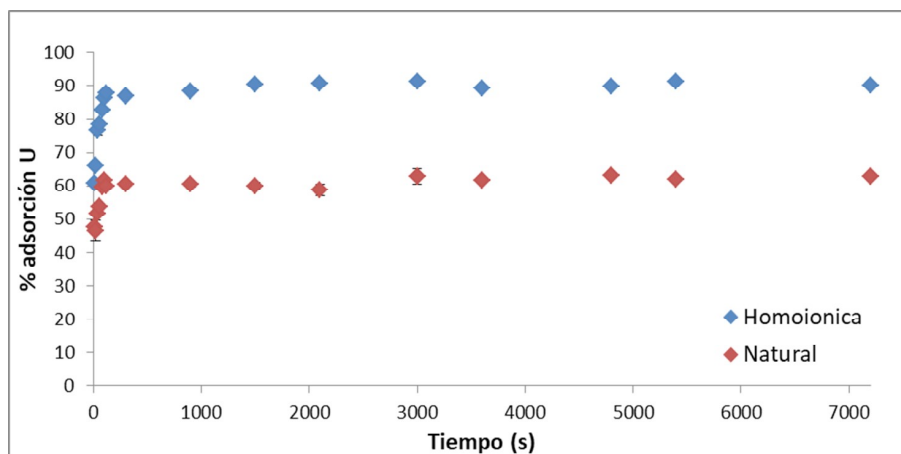


Fig. 1. Efecto del tiempo de contacto en la adsorción de uranio en clinoptilolita.

La velocidad en la cual se llegó al equilibrio fue demasiado rápida, lo cual se debió a que las partículas de granulometría menor realizan la remoción del metal de una manera más rápida, ya que estas presentan una mayor área superficial específica disponible.

Efecto del pH

El pH de la solución es una variable de suma importancia para la adsorción de radionúclidos en los adsorbentes, e influye en la especiación del metal y los sitios de unión a la superficie del metal. El efecto del pH en la adsorción de uranio se investigó en un rango de 2 a 10, manteniendo los demás parámetros constantes. En la figura 2 se muestra la influencia del pH en la adsorción de uranio en la clinoptilolita.

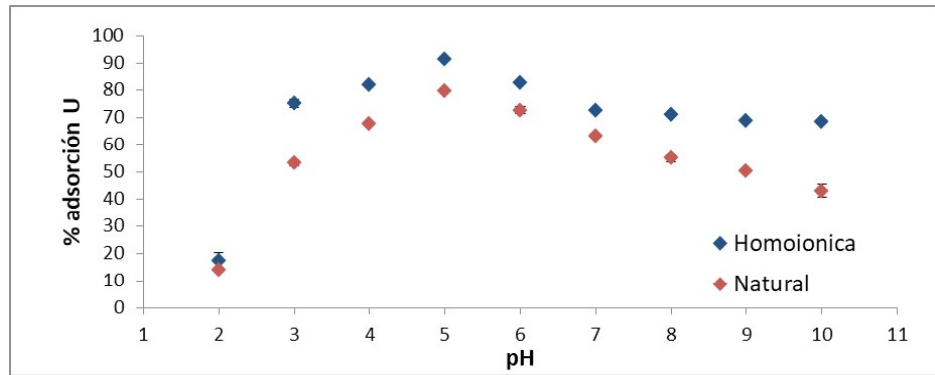


Fig. 2. Efecto del pH en la adsorción de uranio en clinoptilolita.

Se observa que el comportamiento de adsorción en este estudio responde a un mecanismo de adsorción en el cual depende fuertemente del pH, el cual es favorecido por un pH débilmente ácido. La figura indica que la adsorción de uranio aumenta al aumentar el pH hasta pH 5, alcanzando un 79.53% en la clinoptilolita natural y un 91.34% en la Clinoptilolita homoionica, después de este la adsorción disminuye a pH altos.

Como se puede apreciar en la figura 3 a valores de pH bajos el ion Uranilo está presente en solución, pero como se observa en la figura 2 el porcentaje de adsorción de uranio a un pH de 2 fue muy bajo, esto es debido a la intensa interacción de los iones H^+ con los sitios de adsorción de la clinoptilolita. Por lo tanto, la protonación de la clinoptilolita en condiciones fuertemente acidas disminuye la disponibilidad de los grupos ionizados y por ende la disminución de la tendencia del grupo Uranilo a ser adsorbido. Mientras que a valores pH de 3 a 6 se forman varias especies que son fácilmente adsorbidas o intercambiadas iónicamente por la clinoptilolita. A un valor de pH por arriba de 6 se forma un producto de precipitación estable, $UO_2(OH)_2 \cdot H_2O$, por lo cual la adsorción tiende a competir con las reacciones de precipitación dando como resultado una disminución de la adsorción de uranio.

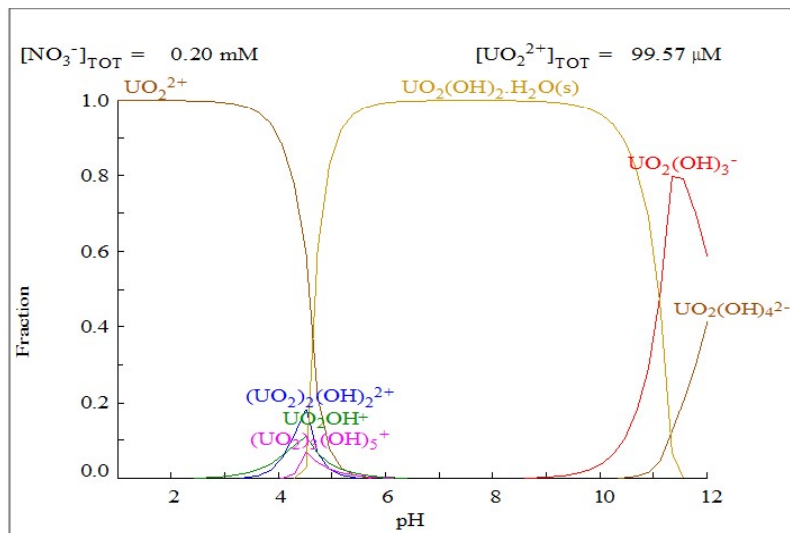


Fig. 3. Diagrama de especiación de uranio en función del pH.

Efecto de la concentración

Uno de los parámetros más importantes en el sistema de adsorción el cual influye en el comportamiento de adsorción de uranio es la concentración de dicho elemento en solución. En la figura 4 se puede observar el comportamiento de la adsorción de uranio respecto a la concentración de uranio en solución. Como se puede apreciar el comportamiento de la clinoptilolita natural fue aumentando su porcentaje de adsorción de uranio conforme aumento la concentración de uranio, el máximo porcentaje de uranio adsorbido fue de 87.25% el cual se logró a una concentración de 50 ppm de uranio, lo cual indica que se ha logrado una saturación en los sitios activos disponibles para la adsorción del elemento de interés en la clinoptilolita además de la presencia de reacciones competitivas, específicamente las reacciones de precipitación de uranio las cuales pueden reducir significativamente los iones de uranio disponibles para la adsorción posterior a esta concentración de uranio.

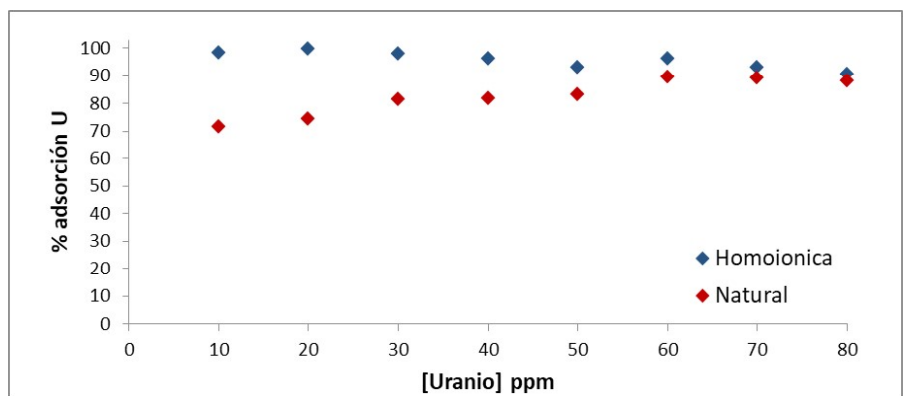


Fig. 4. Efecto de la concentración de uranio en solución en la adsorción en clinoptilolita.

De igual forma se observa que la Clinoptilolita homoionica desde las concentraciones más bajas de uranio esta logra altos porcentajes de adsorción debido a que esta tiene más sitios activos disponibles los cuales fueron logrados con el acondicionamiento a su forma Na^+ . Pero de igual forma se aprecia que en la concentración de 50 ppm de uranio esta tiende a saturarse, adsorbiendo un 93.15% de uranio.

CONCLUSIONES

El presente trabajo describe los experimentos de adsorción de uranio de una solución acuosa en una zeolita natural, clinoptilolita. Se investigó la adsorción de uranio sobre la clinoptilolita para determinar las condiciones óptimas de tiempo de contacto, pH y concentración de uranio. De igual forma se comparó la capacidad de adsorción de la clinoptilolita acondicionándola a una forma Na^+ .

La capacidad adsorbente de la clinoptilolita es dependiente del tiempo de contacto, el pH y de la concentración de uranio en solución. Se determinó que el tiempo de contacto en el cual se llega al equilibrio entre las fases fue de 50 minutos. El pH óptimo de la solución de uranio se encontró que este debe de ser de 5.

Los valores del porcentaje de adsorción de uranio a diferentes concentraciones de uranio fueron bastante altos, lo cual podemos concluir que 0.100 g de clinoptilolita son bastante eficaces para adsorber uranio en un rango de soluciones de 10 80 ppm de uranio.

De igual forma se comprobó que un proceso de acondicionamiento previo del material a una forma Na^+ aumenta significativamente la capacidad de la clinoptilolita para la adsorción de uranio.

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo recibido para la realización de este trabajo de investigación.

Al Dr. J. Ignacio Dávila Rangel por el apoyo y asesoría para realizar este trabajo.

REFERENCIAS

1. ATSDR, 1999. Toxicological Profile for Uranium, Atlanta, GA.: U.S. Department of Health and Human Services. Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
2. Pavón, T., Campos, E., y Olguín, T. (2000). Remoción de níquel, cadmio y zinc del agua, utilizando clinoptilolita heulandota. *Redalyc.org*, 7(3), pp. 251-258.
3. Montes, A., Fuentes, N., Perera, Y., Perez, O., Castruita, G., García, S., y García, M. (2015). Caracterización de clinoptilolita natural y modificada con Ca^{2+} por distintos métodos físico-químicos para su posible aplicación en procesos de separación de gases. *Superficies y Vacío*, 28(1), pp. 5-11.
4. Aghadavoud, A., Rezaee, K., Reza, H., y Sayyari, R. (2016). Removal of uranium ions from synthetic wastewater using ZnO/Na-clinoptilolite nanocomposites. *Radiochim*, doi 10.1515, pp.1-7.
5. Kilincarslan, A., y Akyil, S. (2005). Uranium Adsorption characteristic and thermodynamic behavior of clinoptilolite zeolite. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 264(3), pp. 541-548.
6. Olmez, S., Akyil, S., y Eral, M. (2004). Adsorption and thermodynamic behavior of uranium on natural zeolite. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 260(1), pp. 119-125.
7. Davila, J. (2009). Efectos por tratamiento térmico e irradiación gamma en minerales no metálicos y su influencia en la retención de Co^{2+} y Cd^{2+} (tesis doctoral). Universidad Autónoma del Estado de México, Toluca, Estado de México.