

Evaluación de la Sorción de Eu(III) en Difosfato de Titanio

Ortiz-Oliveros H.B., Ordoñez-Regíl E. y Fernández-Valverde S.M.

Departamento de Química, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Carretera
México-Toluca Km 36.5, Salazar, Estado de México

hortiz@nuclear.inin.mx, edo@nuclear.inin.mx, smfv@nuclear.inin.mx

Resumen

En este trabajo se presentan: la síntesis, caracterización fisicoquímica y la estimación de los parámetros superficiales que pueden relacionarse con las propiedades de retención del difosfato de titanio para los actínidos de valencia III (Pu, Am, Cm entre otros), utilizando el Eu^{3+} como un análogo químico. Se reportan el área superficial, tiempo de hidratación, punto de carga cero, densidad de sitios activos y la distribución de especies de superficie en el difosfato de titanio. Esta información fue utilizada para explicar la retención del Eu(III) en la superficie del difosfato de titanio.

1. Introducción

En la actualidad existe un renovado interés por estudiar diversos materiales tanto naturales como sintéticos que puedan utilizarse en la retención de radionúclidos, poniendo énfasis en las propiedades superficiales de los materiales, que en sistemas heterogéneos y complejos como los geológicos, definen el tipo, naturaleza, concentración, etc., de los radionúclidos que pueden ser retenidos. En este contexto, los sólidos más estudiados como barreras de sorción son los óxidos metálicos [1] y las arcillas [2-3], en menor proporción se encuentran los fosfatos naturales como las apatitas [4] cuyas propiedades tales como: baja solubilidad, resistencia a la irradiación y afinidad por diferentes radioisótopos, los han colocado como potenciales candidatos a barreras de ingeniería.

En este sentido, diversos investigadores han sintetizado y determinado las propiedades de sorción de diversos fosfatos sintéticos, tal es el caso de Drot *et al.* [5] que estudió la sorción de uranio y europio en el $\text{Th}_4(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$, ZrP_2O_7 y $\text{ZrO}_2(\text{PO}_4)_2$, u Ordoñez *et al.* [6] que sintetizó el LaPO_4 y lo utilizó para retener

nitrate de uranilo. De esta forma se han hecho esfuerzos importantes por sintetizar, caracterizar y determinar las propiedades superficiales de otros fosfatos destacando las presentadas por fosfatos de circonio, hafnio, circonio, titanio, lantano, así como de fosfatos isomórficos de metales tetravalentes que pueden ser representados por la fórmula general $\alpha\text{-M}(\text{HPO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ y $\gamma\text{-M}(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (M=Zr, Ti, Sn, etc.) que son empleados exitosamente en la recuperación de uranio, plutonio y productos de fisión [7].

En este trabajo se presentan la síntesis, caracterización fisicoquímica y la estimación de los parámetros superficiales que pueden relacionarse con las propiedades de retención de radioisótopos. Así mismo se presentan los estudios de sorción de Eu(III), como análogo químico de actínidos de valencia III (Pu, Am, Cm entre otros), en el difosfato de titanio: TiP_2O_7 denominado en lo sucesivo TPO.

2. Material y Método

2.1. Síntesis del TPO

El TPO fue sintetizado mezclando TiCl_4 líquido (99.9 %, ALDRICH) con H_3PO_4 (85 %, BAKER) utilizando una relación estequiométrica (Ti/P) de 1:2. El TiCl_4 se agregó lentamente en el H_3PO_4 previamente calentado a $114 \pm 1^\circ\text{C}$ y agitado a 60 rpm. Los reactivos se dejaron reaccionar por 3 h a la temperatura señalada con el objeto de eliminar el Cl^- gaseoso. El producto obtenido se dejó precipitar por 72 h y fue lavado para posteriormente ser secado a 100°C por 1 h y oxidado térmicamente a 800°C por 3 h, finalmente el sólido fue lavado con agua desionizada hasta que el pH del sobrenadante obtenido por centrifugación fue constante (pH 6). La composición fisicoquímica del TPO, se realizó tal como se describe en los párrafos siguientes.

2.2. Caracterización Fisicoquímica del TPO

El análisis químico elemental y semicuantitativo puntual para la identificación de impurezas en el sólido se realizó por espectroscopia de dispersión energía de rayos X (EDS) en una microsonda marca EDAX. La morfología del TPO se observó por microscopía electrónica de barrido (SEM) en un equipo PHILIPS modelo XL-30, para ello las muestras del TPO libres de humedad se fijaron en portamuestras con adhesivo de carbón y posteriormente recubiertas con una capa fina de Au de un espesor de entre 90-100 Å. La identificación de las fases minerales presentes en el TPO se llevó a cabo por difracción de rayos X (DRX) en un equipo marca SIEMMENS D5000 acoplado a un tubo de rayos X con ánodo de cobre ($\text{Cu K}\alpha$) de $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$.

La estabilidad térmica del TPO se determinó en un equipo TGA-51 (Thermogravimetric Analyzer) modelo TA Instruments, usando como gas acarreador nitrógeno, a un flujo de 50 mLmin^{-1} y velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ desde $20\text{-}800^\circ\text{C}$. El área superficial (A_s) se obtuvo con isothermas de

adsorción/desorción de nitrógeno por el método BET en un equipo GEMINI 2360 Micrometrics.

2.3. Estimación de Propiedades Superficiales del TPO

Cuando un sólido entra en contacto con una solución acuosa, la superficie del sólido desarrolla un exceso de carga por unidad de área debido al potencial iónico generado por reacciones químicas de grupos funcionales ionizables que se forman por la hidratación de la superficie del sólido. Por lo tanto, la carga superficial depende del grado de ionización y consecuentemente del pH del medio. El conocimiento del comportamiento anfotérico de los sitios de superficie, pH al cual la carga neta superficial es cero, el número de sitios de superficie y la distribución de especies en la superficie se convierte en una práctica indispensable ya que permite conocer la naturaleza y tipo de especies químicas de trazas de radionúclidos que pueden sorberse en la superficie de los sólidos [5].

Las determinaciones anteriores se realizaron por titulaciones potenciométricas, en todos los experimentos se utilizó como sal de fondo soluciones de KNO_3 0.5 M para fijar la fuerza iónica. Todas las soluciones fueron preparadas con agua desionizada y nitrogenada, las mediciones de pH se condujeron con un potenciómetro marca ThermoOrion 720A+ con electrodo combinado de Ag/AgCl , bajo atmósfera controlada de nitrógeno para evitar interferencias por incorporación de CO_2 . Para la determinación de las condiciones óptimas para la realización de los experimentos se determinó el tiempo de hidratación superficial, esto se realizó por titulaciones potenciométricas ácido/base a diferentes tiempos de contacto (1, 3, 6, 12, 24 y 48 h) a una velocidad de agitación de 45 rpm, usando 2 g de sólido en 30 mL de solución 0.5 M de KNO_3

2.3.1. Determinación del pH_{pzc}

El pH_{pzc} fue estimado por el método de titulación en masa, que consiste en medir el pH a diferentes cantidades de sólido en suspensión con agua pura o sal de fondo [8]. Así mismo fue corroborada estimando la carga protónica en la superficie.

2.3.2. Determinación de densidad de sitios activos

La densidad de sitios activos (N_s) y la estimación de las especies en superficie se realizó por titulaciones potenciométricas ácido/base utilizando 10 g de sólido en 100 mL de solución 0.5 M de KNO_3 . En ambos casos se dejó hidratar la superficie del sólido por 24 h a 45 rpm. Las muestras fueron acidificadas con HNO_3 0.1 M hasta $pH=2$ cuantificando la cantidad de ácido requerido. Las titulaciones se condujeron a temperatura y agitación constante (30 °C y 45 rpm) en una atmósfera controlada de nitrógeno.

2.3.3. Determinación de especies de superficie

La distribución de las especies de superficie en el sólido estudiado se realizó con ayuda del programa computacional FITEQL 4.0v. La modelación de las curvas de titulación ácido/base usando FITEQL, se realizaron con el modelo de la capacitancia constante, comúnmente utilizada para condiciones de fuerza iónica superiores a 0.1 M [9].

2.3.4. Isotermas de sorción de Eu^{3+}

Soluciones 1×10^{-4} M de nitrato de europio (ALDRICH 99.9 %) fueron preparadas con agua desionizada libre de CO_2 y la experimentación fue por lotes en tubos de polipropileno utilizando, 400 mg de TPO previamente hidratado puesto en contacto con 10 mL de la solución. Las isotermas de sorción de $Eu(III)$ en función del tiempo se realizaron estimando la cantidad de $Eu(NO_3)_3$ retenido en el TPO a diferentes

tiempos de contacto (1, 3, 6, 12, 24 y 48 h). Por su parte, las isotermas de sorción en función del pH se elaboraron determinando la cantidad de europio sorbido en el sólido en soluciones de diferente pH.

La estimación de la concentración del $Eu(III)$ se realizó por luminiscencia en un equipo FLUOROLOG JOBIN YVON HORIBA con lámpara de Xenon. Alícuotas de 600 μL de la solución sobrenadante obtenida del proceso de contacto, se depositaron en celdas de cuarzo y los espectros fueron obtenidos a una energía de excitación de 397 nm, realizando un barrido de longitud de onda desde 570 nm a 650 nm, cuantificando las energías detectadas a 590 y 610 nm.

3. Resultados y Discusión

3.1. Caracterización Fisicoquímica del TPO

Los resultados del análisis elemental y semicuantitativo puntual por EDS permitieron identificar los picos correspondientes a las energía del Ti, P y O, los cuales se encuentran en relación proporcional cercana al peso fórmula del TiP_2O_7 . El difractograma de rayos-X corresponde a las reflexiones de la tarjeta JCPDS No. 38-1468, confirmando la obtención del difosfato de titanio.

El sólido estudiado presenta una distribución elemental uniforme con morfología heterogénea, distinguiéndose estructuras poliédricas diversas con apariencia porosa típicas en formaciones de fosfatos naturales, con partículas de diversos tamaños que van de 5 a 1 μm . El TPO es muy estable en el intervalo de temperatura de 20-800 °C, ya que no presentó pérdida de peso. Finalmente, se determinó el A_s del TPO, el resultado promedio de 5 repeticiones arrojó un valor de $8.5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

3.2. Estimación de Propiedades Superficiales del TiP_2O_7

3.2.1. Determinación del pH_{pzc}

La estimación del pH_{pzc} se llevo a cabo con el método de titulación en masa y corroborado por la variación de la carga protónica de la superficie en función del pH. Los resultados obtenidos por el método de titulación en masa mostraron que el pH inicial disminuye tanto en la solución de KNO_3 como en agua hasta un valor de pH constante de 3.2 ± 0.1 y 3.1 ± 0.1 respectivamente. Por su parte, la variación de la carga protónica en la superficie en función del pH, mostró que el valor de pH_{pzc} , corresponde a 3.3 ± 0.1 .

3.2.2. Determinación de densidad de sitios activos

La densidad de sitios activos por unidad de área del sólido, está dada por el cociente entre los sitios activos y el área superficial. El valor de N_s del sólido estudiado fue de 7 sitios nm^{-2} .

3.2.3. Determinación de especies de superficie

La distribución de las especies de superficie en el TPO en función del pH fue determinada con la modelación de las curvas de titulación ácido/base, los resultados obtenidos mostraron que a valores de pH por debajo de 3.5, los sitios activos del sólido se encuentran mayoritariamente en su forma iónica positiva, de manera contraria a pH mayores de 3.5 la concentración de especies neutras y negativas en la superficie aumenta de forma proporcional al pH, lo cual implica que a pH básicos la densidad de carga en la superficie sea mayoritariamente negativa. Por consiguiente se puede establecer que en teoría, el TPO tiene mayor afinidad por sorbatos cargados positivamente.

3.3.4. Isotermas de sorción de Eu(III)

Las isotermas de sorción en función del tiempo, evidenciaron que en las primeras 10 h, el TPO, ha retenido en su superficie el 50% del Eu en solución. Por arriba de las 15 horas la tasa de retención disminuye proporcionalmente al aumentar el tiempo. A tiempos mayores de 30 h la curva converge a un valor máximo de sorción del 99 %.

Por su parte, la isoterma de sorción de Eu(III) en función del pH, figura 1, muestra que el proceso de sorción se realiza entre pH 1.5-7. El 50% de retención del Eu se obtiene a pH cercanos a 3.5 y el máximo porcentaje de sorción (99 %) se alcanza a pH mayores de 6, probablemente debido al carácter básico de esta región.

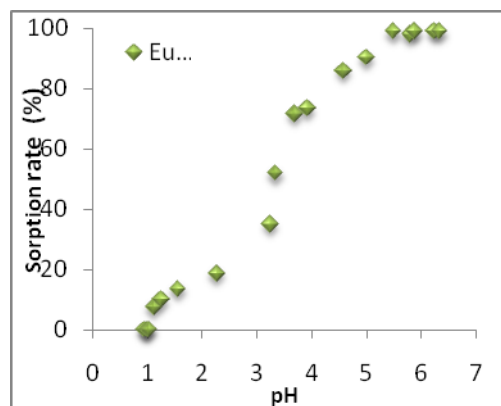


Figura 1. Isoterma de sorción de Eu(III) en función del pH

Si se compara la isoterma de adsorción con el valor de pH_{pzc} , se puede establecer que el proceso de retención ocurre cuando la superficie del sólido se encuentra predominantemente negativa.

Confrontando estos resultados con la distribución de especies de superficie se puede evidenciar que en el rango de pH de 1.0-3.0 los sitios de superficie que se encuentran en mayor concentración son los del tipo $=\text{XOH}_2^+$, mismos que están relacionados con el bajo nivel de retención de Eu observado (<20%). En el rango de pH de 3.5 a 7.0 prevalecen los sitios activos cargados negativamente, es decir, del tipo $=\text{XO}^-$, en este intervalo de pH

ocurre más del 70% de la retención de Eu(III) en el TPO.

Así mismo, se realizaron cálculos de especiación química con ayuda del programa MEDUSA (*Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms*), los resultados obtenidos dejaron ver un sistema químico en el que prevalecen 4 especies, dos en solución, Eu(III) y EuNO_3^{2+} , a pH 1-6 y dos precipitadas a pH superiores a 6, EuCO_3OH y Eu(OH)_3 . Por lo tanto si se considera que la superficie del TPO en el rango de pH 3.4-6.0 se encuentra cargada negativamente, el mecanismo de retención del Eu(III) estaría asociado a la formación de complejos de superficie generados por la interacción de los sitios $=\text{XO}^-$ con las especies en solución Eu(III) y EuNO_3^{2+} . Por otra parte, a pH superiores a 6 la disminución en la concentración del Eu(III) estaría asociado a la precipitación química en superficie de las especies EuCO_3OH y Eu(OH)_3 , respectivamente, la primera en una cantidad inferior al 3%.

4. Conclusiones

El sólido estudiado se hidroxila superficialmente en tiempos muy cortos y presenta una densidad de sitios activos similar a otros fosfatos estudiados, estos sitios están relacionados con la máxima capacidad de retención que el material puede alcanzar.

El equilibrio termodinámico de sorción del Eu(III) en función del tiempo se alcanza a tiempos >30 horas y la isoterma de sorción en función del pH permitió establecer que el máximo porcentaje de retención del Eu(III) se obtiene a pH superiores a 6.0. En términos generales se puede establecer que la retención del Eu se debe a la formación de complejos de superficie con las especies en solución Eu(III) y EuNO_3^{2+} .

Agradecimientos

Este trabajo forma parte de la actividad departamental proyecto CB-502 del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares y fue posible gracias al financiamiento del CONACyT (proyecto 36348-E). Huemantzin B. Ortiz agradece a las siguientes instituciones: ININ, CONACyT y COMECyT.

REFERENCIAS

1. Yinjie S., Liqiang S, Aimin Z., Qixin J., Dakang F. (1997) "Ion Exchange/adsorption properties of crystalline compound of anatase and rutile". *J. Radiochem. analytical and Nuclear Chemistry*. **222**, 75-80.
2. Benes P., Kratzer k., Vickova S. y Sebestova. (1998). *Radiochim. acta*, **82** 367-373.
3. Jiménez L. (2001) *Alteración alcalina hidrotermal de la barrera de bentonita por aguas intersticiales de cementos*. Ed. ENRESA. España.
4. J. Jeanjean, J. C. Rouchaud, L. Tran, M. Fedoroff., (1995). *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **201**, 529.
5. Drot R. (1998). "Sorpton des ions U(VI) ET Eu (III)... These de Docteur en Sciences. Université de Paris Sud. Orsay.
6. Ordoñez R., Drot R, Simoni E. y Ehrhardt J. (2002). (2002) "Sorpton of uranium (VI) onto lanthanum phosphates surfaces" *Langmuir* **18**, 7977-7984.
7. Zhuravlev I. (2002). "Uranium sorption on amorphous titanium and zirconium phosphates modified by Al^{3+} or Fe^{3+} ions" *J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. **254**, 85-89.
8. Noh J. S y Schwarz J. A. (1999). Estimation of the point of zero charge of simple oxides by mass titration". *J. of Colloid and Interface Science*. **130** (1) 157-164.
9. Hayes K., Redden G., Ela W. y Leckie J.(1991). "Surface complexation model: an evaluation of model parameter estimation using FITEQL and oxide mineral titration data". *Journal of Colloid and Interface Science*. **42**,448-469.