



CÁLCULO DE LAS CONSTANTES DE ACIDEZ Y REPARTICIÓN DE ESPECIES DE SUPERFICIE DEL CIRCÓN

Nidia García González

*Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares
Carretera México-Toluca Km 36.5, Salazar, Estado de México
nidgg@yahoo.com.mx*

Asesor: Eduardo Ordóñez Regil

*Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares
Carretera México-Toluca Km 36.5, Salazar, Estado de México
edo@nuclear.inin.mx.*

Resumen

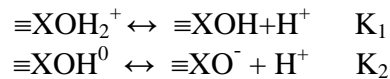
A raíz del problema del almacenamiento de residuos radiactivos de alto nivel, se ha propuesto como solución definitiva al confinamiento geológico profundo. Las investigaciones que se enfocan a resolver la problemática asociada a la inmovilización de los radioelementos, se apoyan en la caracterización y prueba de materiales capaces de adsorber a los emisores alfa en la interfase sólido/líquido producidas por las eventuales fugas. Este trabajo tiene como objetivo calcular las constantes de acidez y modelar la repartición de especies químicas en la superficie del circón, que se propone como barrera de contención. El paquete informático FITEQL 4 permitió realizar éste cálculo y modelado a partir de una titulación ácido base y de la determinación de algunas constantes fisicoquímicas del material, como la densidad de sitios activos, área superficial, etc. Los valores obtenidos para las constantes de acidez son $K_a=6.16$ y un $K_b=-7.35$. El diagrama de distribución de especies en la superficie presenta una sola especie hidroxilada que coincide con el punto isoeléctrico determinado experimentalmente.

1. INTRODUCCIÓN

Para la gestión de los desechos de alta actividad requiere de un confinamiento seguro y definitivo. Esta razón lleva a buscar con mucho cuidado los lugares que cumplan con los criterios de estabilidad geológica y geoquímica. Los sitios de confinamiento a gran profundidad son, por el momento, la opción más viable, aunque deben ser reforzados con barreras de contención que ayuden al confinamiento seguro de los radionúclidos en caso de algún evento geológico no previsto a lo largo de la vida de tales sitios. Las barreras de contención, son minerales que tienen propiedades de sorción de elementos transuránicos, en la actualidad se estudian con detalle los fenómenos que ocurren en la interfase sólido-líquido. Para el confinamiento de desechos radiactivos se están buscando materiales que actúen como barreras artificiales que permitan retardar eficazmente la dispersión de estos desechos al medio ambiente [1,2]. El circón ha demostrado ser un material que cumple con

las características químicas y físicas para ser utilizado como barrera artificial [3], ya que, en estudios de sorción de algunos actínidos y lantánidos a demostrado retener eficazmente algunos de éstos elementos [4,5].

La acidez de la superficie se asocia a la reacción de ionización de la superficie expresada de la siguiente manera.



$\equiv\text{XOH}_2^+$: Carga positiva

$\equiv\text{XOH}^0$: Neutra

$\equiv\text{XO}^-$: Carga negativa.

Según el tipo superficie, sus moléculas se disociarán en más o menos cantidad de forma que producirán más o menos protones. A ello se deben las distintas fuerzas de ionización tanto en medio ácido como en medio alcalino. Un ácido es más fuerte cuanto mayor es su K_a y una base es más fuerte cuanto mayor es su K_b [6].

El fenómeno de adsorción se asocia con el modelo de doble capa difusa o doble capa, propuesto por Stumm y colaboradores [7]. El modelo considera que la interfase oxido/agua comprende dos capas de carga: una capa superficial y una capa difusa de contra iones en solución. Toda especificación de iones sorbidos son asignados en una capa superficial, y todos los contraiones sorbidos inespecíficamente son asignados a una capa difusa [6].

2. METODOLOGIA

2.1. Modelado para determinar las constantes de acidez

Las constantes de acidez se determinan indirectamente, ya que, es necesario hacer una titulación ácido - base y después los datos se capturan en Excel para realizar una serie de cálculos y modelar en el programa FITEQL 4.

La metodología que se siguió para realizar la titulación fue la siguiente:

1. Preparar la sal de fondo KNO_3 , el ácido HNO_3 y la base KNO_3 , valorarlas para conocer el título exacto de la base y del ácido.
2. Hidratar el silicato de circonio en la sal de fondo durante 24h.
3. Centrifugar y decantar la sal de fondo para eliminar los coloides que se hayan formado, resuspender en sal de fondo, tomar el pH inicial de la suspensión y agregar ácido para alcanzar un pH de 2 e iniciar la titulación.
4. Titular con la base hasta alcanzar un pH superior de 10.
5. Capturar los datos en Excel y desarrollar una tabla para obtener los datos necesarios para el modelado con FITEQL 4.
6. Para proseguir con el cálculo de las constantes de acidez en el FITEQL4 es necesario introducir la constante de capacitancia del material, el área específica de

la superficie y la concentración del sólido suspendido; prosiguiendo a realizar una serie de iteraciones para ajustar los datos a un modelo y así calcular las constantes.

2.2. Diagrama de distribución de especies

El diagrama de distribución de especies también se obtiene con el programa informático FITEQL 4, tomando en cuenta los parámetros que se mencionaron en el modelado para determinar las constantes de acidez y cambiando las opciones de procedimiento de optimización numérica.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Modelado para determinar las constantes de acidez

El modelado para determinar las constantes de acidez se obtuvo para evaluar el tipo de reacción de ionización que se da en la superficie del circonio, expresada de la siguiente manera.



$\equiv\text{XOH}_2^+$: carga positiva

$\equiv\text{XOH}^0$: neutra.

$\equiv\text{XO}^-$: carga negativa.

Como resultado de la titulación se puede evaluar la concentración de ácido en la superficie y la concentración de base.

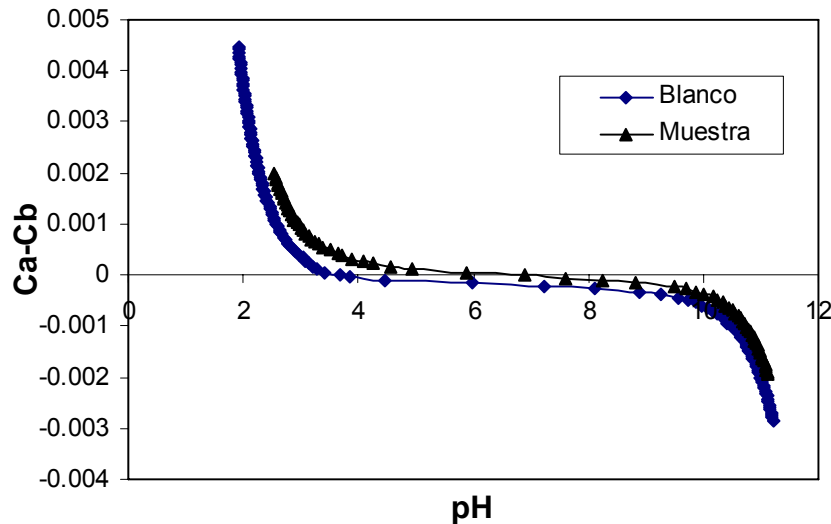


Figura 1. Equilibrio en la superficie Ca-Cb^(*) como función del pH

(*) $\text{Ca} - \text{Cb} = ([\text{SOH}_2^+] - [\text{SO}^-] + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]) = \text{Equilibrio en la superficie}$

Con el modelado se puede obtener el tipo superficie, ya que, sus moléculas se disociarán en más o menos cantidad de forma que producirán más o menos protones, por ello cada material tiene distintas constantes de acidez.

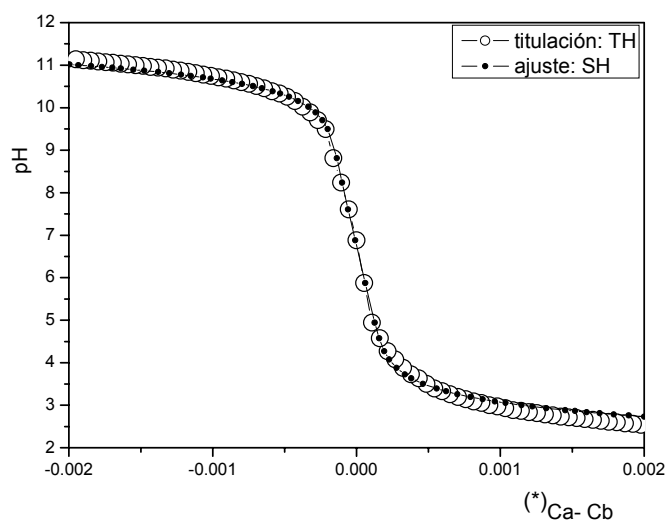


Figura 2. Modelado en FITEQL 4 de las constantes de acidez de superficie del circón

Las constantes de acidez mostradas indican que el circón es un material que no se disocia fácilmente, por eso es necesario realizar la hidratación para activar los sitios de superficie y así tener un mayor rendimiento al momento de retener al samario en la superficie; en lo que respecta al residual el valor que se obtiene es moderado, ya que en la Figura 2 se observa un buen ajuste al modelo propuesto dentro de los límites de la desviación estándar.

	GK (XOH ₂ ⁺)	GK (XO ⁻)	T (XOH)	WSOS/DF
0	5.00000	-9.00000	2.500D-04	156.44501
1	5.83986	-8.08875	2.500D-05	321.88733
2	4.83986	-7.26246	1.474D-04	131.54282
3	5.45460	-7.84399	1.491D-04	97.54399
4	5.93067	-7.44932	1.312D-04	86.62762
5	6.10246	-7.40166	1.534D-04	78.59705
6	6.17037	-7.34311	1.510D-04	78.54575
7	6.15956	-7.35683	1.522D-04	78.52802
8	6.16545	-7.35041	1.519D-04	78.53097
9	6.16340	-7.35264	1.520D-04	78.52955
10	6.16417	-7.35181	1.520D-04	78.53003
11	6.16389	-7.35211	1.520D-04	78.52985
12	6.16399	-7.35200	1.520D-04	78.52991
**** Optimization Procedure Converged ****				
12	6.16399	-7.35200	1.520D-04	78.52991

Tabla 1. Valores de parámetros ajustables en cada iteración

K_a	K_b	Residual
6.16399	-7.35200	78.52991

3.2. Diagrama de distribución de especies

El diagrama de distribución de especies en la superficie del circón modela la abundancia y el pH en que se encuentran las especies que se tienen a lo largo del proceso de titulación del circón, en la Figura 3 se observa que la especie que predomina en la solución en pH de 2.5 es XOH_2^+ , la especie que predomina en pH de 6.5 es XOH , que es la especie neutra y en pH 10.5 es XO^- .

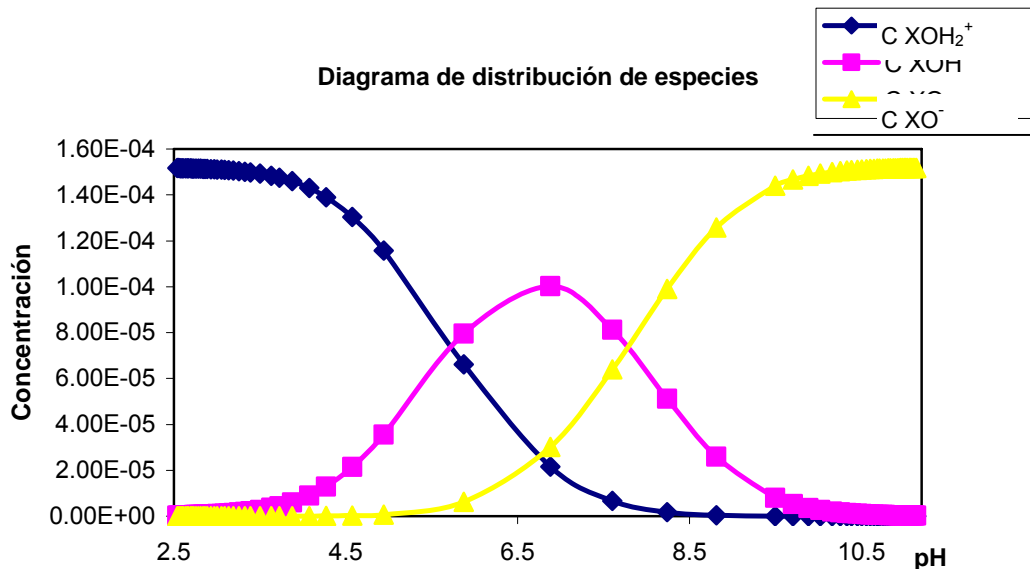


Figura 3. Modelado en FITEQL 4 de las especies en superficie del circón

4. CONCLUSIONES

Con el modelado con el programa FITEQL 4 utilizado con las restricciones mínimas al modelo de doble capa difusa, se pudo obtener los valores de las constantes de acidez de superficie para el sistema Circón/Nitrato de potasio 0.5M, permitiendo al mismo tiempo obtener la distribución de las especies que se presentaron en la superficie del circón en función del pH.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo forma parte del proyecto CB-502 del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares y es posible gracias al financiamiento del CONACyT (proyecto 36348-E). Nidia García González agradece a las siguientes instituciones: ININ y CONACyT.

REFERENCIAS

1. Kraayenhof R., Visser A. and Gerritsen H., *Fluorescent Spectroscopy, Imaging and Probes*, Springer, Verlag Berlin, Germany (2002).
2. Lakowicz J., *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, USA (1999).
3. Bünzli.J. and Choppin G., *Lanthanide Probes in life, Chemical and Earth Sciences, Theory and Practice*, Elsevier, New York, USA (1989).
4. Savvin S. B. "Analytical Use Of Arsenazo-III. Determination of Thorium, Zirconium and Rare Earth Elements", *Talanta*, **8**, 673-685 (1961).
5. Savvin S. B. "Analytical Applications Of Arsenazo-III - II. Determination of Thorium, Uranium, Protactinium, Neptunium, Hafnium and Scandium", *Talanta*, **11**, 1-6 (1964).
6. D.A. Dzombak, *Surface complexation Modeling*, Wiley, Canada, (1990)
7. Huang, C.P. and Stumm W. "Specific Adsorption of cations on hydrous γ - Al_2O_3 ", *J. Colloid Interface Sci.*, **43**, 409-420, (1973).