

## Migration Effect of Ba<sup>2+</sup> in the Extraction of a Larger Cation (K<sup>+</sup>) Naturally Present in Volcanic Soil

C. Ramírez, N. Sánchez, D.A. Vasco, M.V. Vázquez \*

*Instituto de Química, Universidad de Antioquia, A.A. 1226, Medellín, Colombia*

Received 25 April 2008; accepted 7 July 2009

---

### Abstract

Cations present in the soil solution interact with soil charged surfaces by electrostatic forces. An applied electric field promotes principally, the migration of ions of the soil solution, whose interactions with charged surfaces are not so strong. If, by means of an applied electric field to the soil, the transport of a higher valence ion such as Ba<sup>2+</sup> is promoted, it would be expected that cations of lower valence should be desorbed from the soil exchange sites. The main goal of the present work was to study the effect, not only of the applied electric field, but the Ba<sup>2+</sup> ion migration, in the extraction of a major cation (K<sup>+</sup>), naturally founded in a volcanic soil. Experimentally, it was found that Ba<sup>2+</sup> migration through the soil, increased in an important way the amount of K<sup>+</sup> ions which are mobilized by effects of the applied electric field.

**Keywords:** electrokinetics, andisol, major cations, soil solution, migration.

---

### Introducción

La aplicación de un campo eléctrico a un medio poroso, con una alta densidad de carga superficial variable y/o constante como un suelo, genera los denominados fenómenos electrocinéticos, los cuales no solamente están relacionados con el transporte de carga, sino también con el transporte de fluido a través de los poros del suelo [1].

La aplicación de los fenómenos electrocinéticos en los suelos ha tenido en los últimos años un enfoque principalmente ambiental, pues ha sido posible mediante la técnica denominada de electrorremediación: eliminar contaminantes de diferente naturaleza. La ventaja de la técnica de electrorremediación frente a otros métodos de descontaminación, estriba en que estos fenómenos electrocinéticos afectan los equilibrios químicos establecidos en los suelos a nivel de los microporos.

---

\* Corresponding author. E-mail address: electroquímica@quimbaya.udea.edu.co

En la fase sólida del suelo se encuentran superficies de carga constante y carga variable. Las arcillas pueden portar una carga constante debido a procesos de sustitución isomórfica por cationes de menor valencia al interior de la estructura cristalina, mientras entre las superficies de carga variable se encuentran los óxidos hidratados y los compuestos húmicos, cuya carga se origina principalmente por cambios de pH [2]. Estas superficies se convierten entonces en sitios de adsorción de iones debido a interacciones electrostáticas y dan origen a una distribución de una nube iónica alrededor de ellas [3].

De acuerdo al principio de electro-neutralidad, debe haber siempre una cantidad equivalente de contra-iones adsorbidos sobre la superficie de las partículas coloidales del suelo. La adsorción de iones está generalmente asociada con el intercambio iónico con otras especies iónicas, sin embargo, cabe aclarar que la adsorción de iones implica la interacción entre los iones y las partículas coloidales del suelo, mientras el intercambio iónico denota interacciones entre las especies iónicas [4].

En el caso de que los cationes retengan su agua de hidratación, forman complejos con las superficies cargadas denominados de esfera externa, presentándose una interacción débil entre el ión adsorbido y la partícula coloidal del suelo. Por esta razón, los iones adsorbidos son fácilmente intercambiados por otros cationes que, en forma similar, solo forman complejos de esfera externa con la superficie [5].

La ley de Coulomb establece que el factor fundamental que afecta la adsorción electrostática de un catión es la relación carga/tamaño del catión. Un factor que complica la situación es que los iones cargados se encuentran hidratados, ya que debido a la presencia de fuerzas ión-dipolo, algunas moléculas de agua se orientan alrededor del ión, y de ellas una parte se encuentran tan fuertemente enlazadas a los iones que éstas se mueven junto con ellos.

Cuando los cationes están adsorbidos electrostáticamente sobre suelos cargados negativamente, es de esperar que la afinidad de las superficies coloidales del suelo por cationes de diferente valencia, siga generalmente el siguiente orden:  $M^+ < M^{2+} < M^{3+}$ . Cuando las concentraciones de iones mono, di y trivalentes son similares, el suelo adsorberá cationes trivalentes, principalmente. Para cationes de igual valencia, la fuerza de adsorción debe estar determinada, principalmente, por el radio de hidratación de los iones.

En las técnicas convencionales para la determinación de cationes de interés agrícola, se utilizan disoluciones relativamente concentradas de una sal de  $Ba^{2+}$ , para promover la desorción desde los sitios de cambio de estos iones. En el presente trabajo, utilizando un método electrocinético, se promueve la migración del catión  $Ba^{2+}$  a través de la red de microporos de un suelo, estudiándose el efecto de este frente catiónico en la desorción de los cationes  $K^+$  asociados a las superficies cargadas de un suelo de origen volcánico.

## Experimental

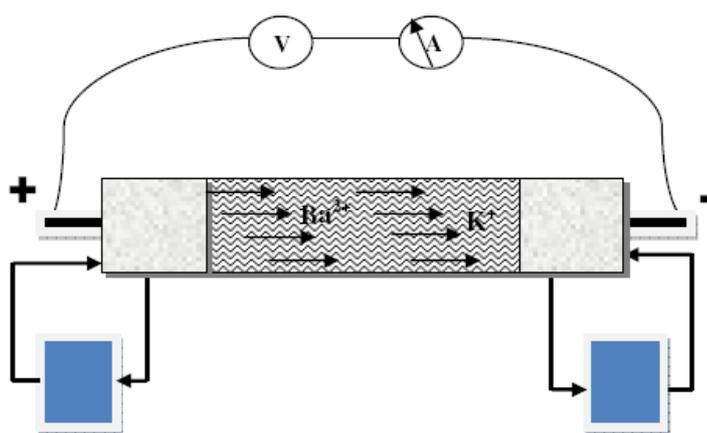
La muestra de suelo materia de estudio, corresponde a un suelo de origen volcánico del departamento de Antioquia (Colombia), cuyas características se muestran en la Tabla 1. Los experimentos fueron realizados en una celda

cilíndrica, que consta de un tubo cilíndrico de 10,0 cm de longitud, en el que fue empacada la pasta de suelo preparada con agua desionizada (1 g suelo/10 g H<sub>2</sub>O), y 2 cámaras, en las cuales, en posición horizontal, van insertados los electrodos (barras de grafito con un área geométrica de 5,3 cm<sup>2</sup>, Fig. 1). Durante los experimentos, las disoluciones de las cámaras de los electrodos (100 mL) fueron recirculadas, a razón de 5 mL/min, utilizando una bomba peristáltica, desde unos reservorios. El reservorio del ánodo poseía inicialmente una disolución 0,01 M de

**Tabla 1.** Algunas propiedades edafológicas del suelo estudiado.

PERFIL	
pH (H <sub>2</sub> O)	5,7
C (%)	9,77
Ca (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	6,4
Mg (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	0,6
Na (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	-
K (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	0,29
CICE (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	7,3
Análisis granulométrico (g Kg <sup>-1</sup> )	
Arena	60
Limo	200
Arcilla	740

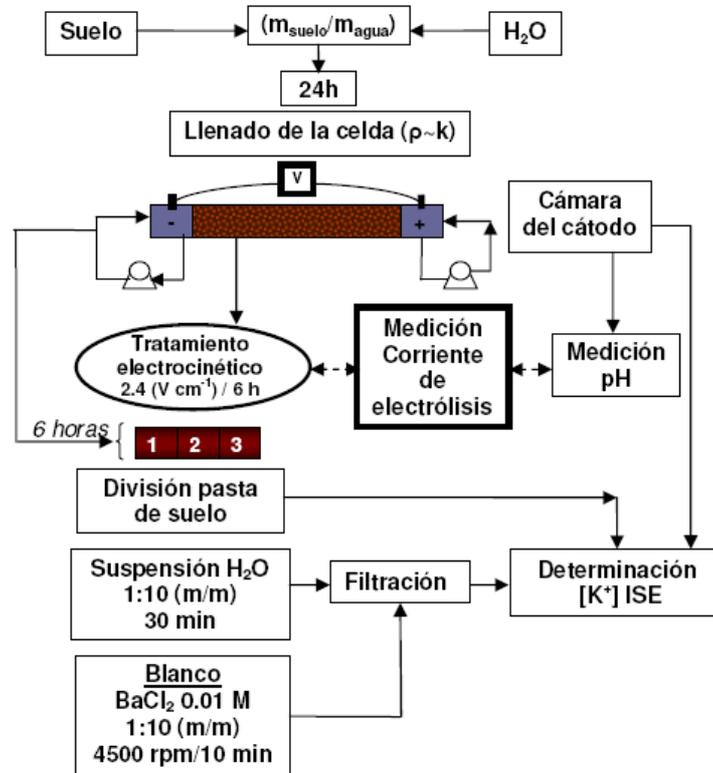
BaCl<sub>2</sub>, mientras el del cátodo solo agua desionizada. El objetivo perseguido con estos experimentos era, además de disminuir por dilución el efecto de los frentes ácidos y básicos, generados por las reacciones de hidrólisis del agua, promover la migración del ión Ba<sup>2+</sup> a través de toda la pasta de suelo. Como experimento de control se realizó uno en el que se recirculó agua desionizada desde ambos reservorios.



**Figura 1.** Esquema del montaje experimental utilizado.

Los experimentos fueron realizados durante 6 horas, aplicando un gradiente de potencial eléctrico de 2,4 V cm<sup>-1</sup> (BK PRECISION 1666), midiéndose de forma simultánea la corriente de electrólisis (KEITHLEY MODEL 197) y el pH de la

cámara del cátodo (*THERMO ORION MODELO 420*). Al final del experimento la pasta de suelo fue extraída y dividida en tres segmentos, numerándose desde la cámara del cátodo, y se recolectó las soluciones presentes en las cámaras y los reservorios (Fig. 2).



**Figura 2.** Diagrama de flujo del procedimiento experimental realizado.

La determinación del ión  $K^+$  en los segmentos de suelo y en las disoluciones de las cámaras, se realizó haciendo uso de un electrodo de ión selectivo (ISE) (MONOKRYSTALY). Para la medida del catión en los segmentos, se prepararon suspensiones acuosas con las diferentes muestras secas de suelo, manteniendo una relación 1:10 (m/m). A continuación, las suspensiones fueron agitadas durante media hora y posteriormente filtradas.

La determinación mediante ISE del ión  $K^+$ , se realizó a partir de una curva de calibración, para lo cual se prepararon disoluciones estándar en el intervalo de concentración  $10^{-2}$  M a  $10^{-5}$  M, manteniendo la fuerza iónica constante con una disolución de  $BaCl_2$  0,01 M.

Para propósitos comparativos, se procedió a determinar la concentración del ión  $K^+$  presente en el suelo usando un método convencional. Para ello se preparó, con el suelo, una suspensión con una disolución de  $BaCl_2$  0,01 M, manteniendo una relación 1:10 (m/m); posteriormente, se sometió dicha suspensión a centrifugación a 4000 rpm durante 10 minutos. La concentración se determinó también mediante ISE sobre el filtrado de dichas suspensiones.

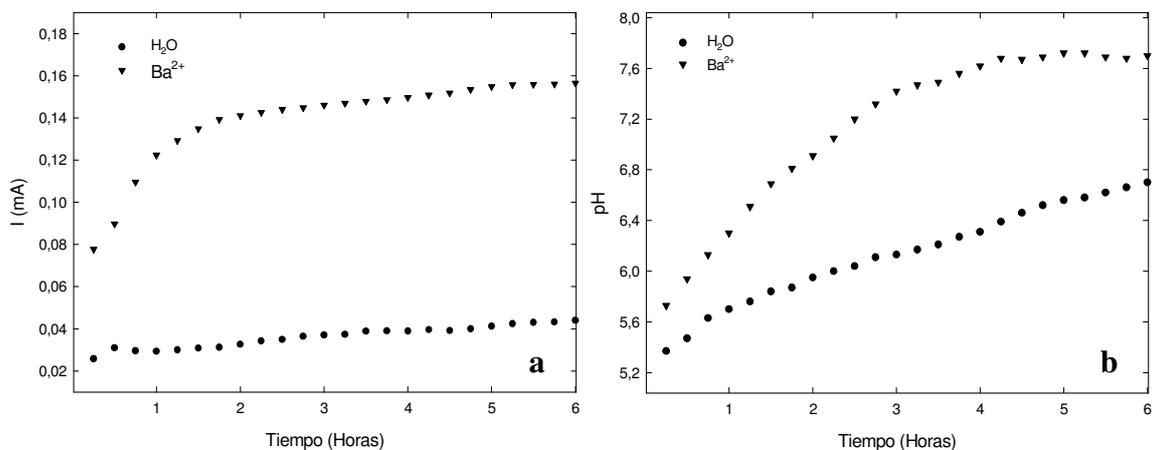
La capacidad reguladora del suelo se determinó mediante un método volumétrico [6], que básicamente consiste en la preparación de suspensiones acuosas de suelo

(relación constante suelo/agua), las cuales se ponen en contacto con diferentes cantidades de ácido (HCl:  $\sim 0,05$  M) o base (NaOH: 0,1 ó  $\sim 0,05$  M) para posteriormente medir el pH de las suspensiones respectivas.

### Resultados y discusión

Durante el experimento se midieron la corriente de electrólisis y el pH de la disolución de la cámara del cátodo. La corriente de electrólisis se utilizó como herramienta de determinación del consumo energético durante los procesos de electroremediación [7]. En este caso, la corriente de electrólisis se usó como medio de comparación de la respuesta del sistema (disoluciones-suelo), para los casos en los cuales se utilizó agua desionizada y la disolución de  $\text{Ba}^{2+}$  en la cámara del ánodo, ante la aplicación de un campo eléctrico.

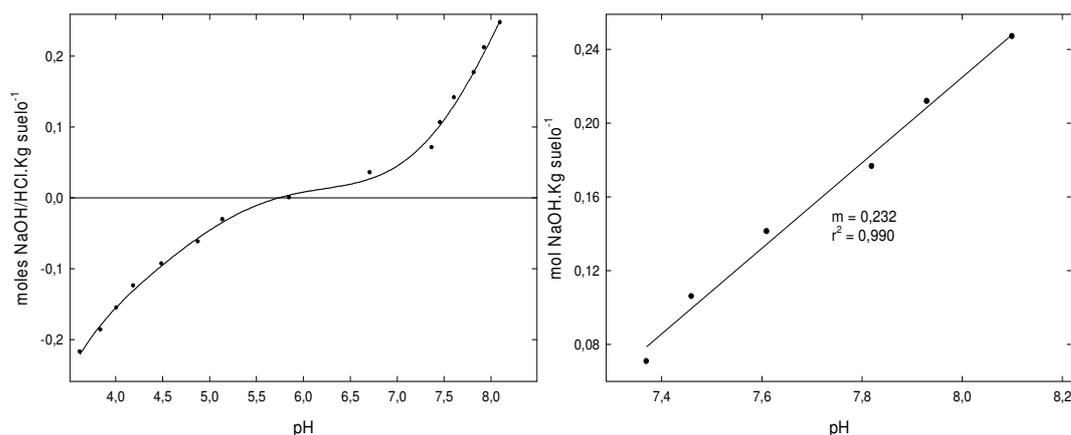
Macroscópicamente, el sistema puede ser modelado como un sistema de tres resistencias en serie, dos asociadas a las conductividades de las disoluciones de las cámaras y otra asociada al suelo. Una vez que las conductividades de las cámaras son lo suficientemente altas, el comportamiento transitorio de la corriente de electrólisis es dominada por los procesos de conducción iónica a través del suelo [8].



**Figura 3.** Variación de la corriente de electrólisis (a) y el pH de la disolución recirculada en la cámara del cátodo (b) durante el proceso electrocinético ( $2,4 \text{ V cm}^{-1}$ , 6 horas).

La corriente de electrólisis fue medida para el experimento realizado con recirculación de la disolución de  $\text{BaCl}_2$  en la cámara del ánodo y para el experimento en el que se utilizó solo agua desionizada en ambas cámaras.

Precisamente, el suelo que fue sometido a la migración del ión  $\text{Ba}^{2+}$ , presentó corrientes de electrólisis más altas, comparado con el experimento en el cual se utilizó agua desionizada (Fig. 3a). Este comportamiento se explica por la mayor concentración de portadores de carga que hay en el suelo en el experimento con  $\text{Ba}^{2+}$ .



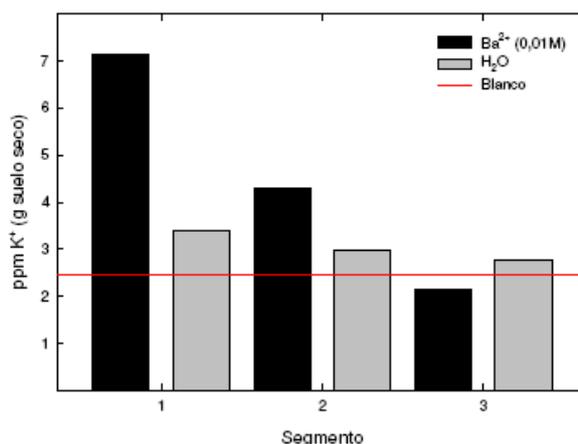
**Figura 4.** Estudios de capacidad reguladora del suelo “Piedras Blancas”, mediante el método volumétrico.

Durante el proceso electrocinético, además de la corriente de electrólisis, se midió el pH de la disolución recirculada desde la cámara del cátodo, con el objetivo de verificar que ciertamente el pH de la disolución no alcanzara valores tan elevados como los registrados en otros experimentos similares [9, 10]. La Fig. 3b muestra cómo en el experimento con recirculación de la disolución de  $\text{Ba}^{2+}$ , el pH de la cámara del cátodo alcanza al final del experimento un pH mayor ( $\sim 7,6$ ) que el observado en el experimento considerado como blanco experimental ( $\sim 6,7$ ). Si el transporte de iones a través del suelo se considera como la etapa controlante para las reacciones de electrólisis en las cámaras, es de esperar que en el experimento con recirculación de  $\text{Ba}^{2+}$ , se alcance al final un pH más alto en la cámara del cátodo.

El suelo de origen volcánico estudiado posee una alta capacidad reguladora (Fig. 4), especialmente ante los medios básicos. Por tanto se espera que los efectos de los frentes ácidos y básicos no sean perturbaciones importantes, al menos en lo que se refiere a la migración de los cationes de interés ( $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ).

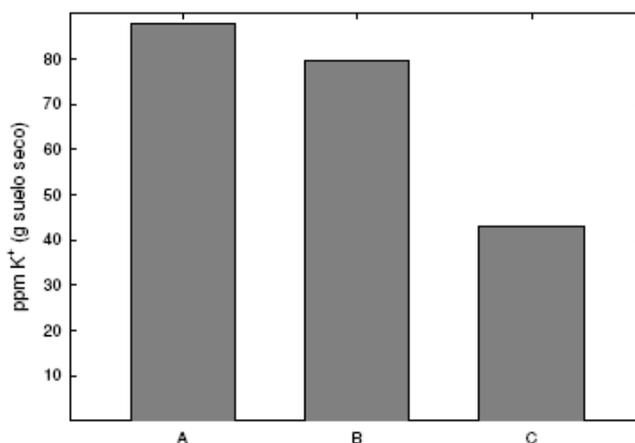
La migración de un catión de mayor valencia como el  $\text{Ba}^{2+}$ , a través del suelo, ocasionaría como se dijo anteriormente, la desorción, desde los sitios de intercambio catiónico del suelo, de aquellos iones de menor valencia. De acuerdo con la serie liotrópica o de Hofmeister [11], el catión  $\text{Ba}^{2+}$  se adsorbe con preferencia a iones tales como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$  y  $\text{K}^+$ .

Precisamente, los resultados experimentales obtenidos (Fig. 5) muestran cómo la concentración del ión  $\text{K}^+$  en la disolución del suelo, es considerablemente mayor en el suelo que fue sometido a la migración permanente del ión  $\text{Ba}^{2+}$ . La concentración de  $\text{K}^+$  en el segmento próximo al cátodo (segmento 1) en este experimento, es aproximadamente 2 veces mayor que la concentración, en el mismo segmento, del experimento realizado con recirculación de agua desionizada.



**Figura 5.** Concentración del ión K<sup>+</sup> en los segmentos de suelo (numerados desde la cercanía a la cámara del cátodo) al final del proceso electrocinético (2,4 V cm<sup>-1</sup>, 6 horas).

Al final del proceso se midió la concentración del ión K<sup>+</sup> de las disoluciones de la cámara del cátodo, donde se acumulan los cationes extraídos durante el proceso electrocinético. En la Fig. 6 se observa el efecto del tiempo de experimentación, así como el de la migración de iones Ba<sup>2+</sup>.



**Figura 6.** Concentración del ión K<sup>+</sup> al final del proceso electrocinético en la cámara del cátodo. Experimentos con migración de Ba<sup>2+</sup>: 6 horas a 2,4 V cm<sup>-1</sup> (A); 4 horas a 2,4 V cm<sup>-1</sup> (B); y experimento con recirculación de agua en ambas cámaras: 6 horas a 2,4 V cm<sup>-1</sup> (C).

En esta misma figura al comparar los casos A y B, es evidente que a un mayor tiempo de experimentación, la concentración de K<sup>+</sup> en la cámara del cátodo es mayor. El efecto de la migración del ión Ba<sup>2+</sup> a través del suelo es aún más considerable al comparar los experimentos A y C; en este caso, la concentración de estos cationes al final del experimento es aproximadamente dos veces mayor, por efecto de la migración del Ba<sup>2+</sup>, que la concentración para el experimento donde se recirculó solo agua desionizada.

## Conclusiones

En este experimento se encontraron resultados interesantes respecto al efecto de la migración de un catión de mayor valencia ( $\text{Ba}^{2+}$ ), sobre la desorción de un catión de interés agrícola como es el ión  $\text{K}^+$ . En efecto, la concentración del ión  $\text{K}^+$  extraída al final del proceso electrocinético fue aproximadamente 2 veces mayor, cuando se promovió, mediante migración, el transporte del ión  $\text{Ba}^{2+}$  a través del suelo.

Aunque el pH de la cámara del cátodo alcanzó al final del proceso electrocinético un valor considerable, se espera que la capacidad reguladora del suelo mitigue el efecto que podría tener el frente básico sobre la migración del ión  $\text{Ba}^{2+}$  y, por lo tanto, en los procesos de desorción.

Los resultados obtenidos permiten pensar en la técnica electrocinética, como en un método interesante para determinar la concentración biodisponible de cationes de interés agrícola y/o la concentración de sitios de intercambio; es decir, para determinar la capacidad de intercambio catiónico.

### **Efecto de la Migración del Ión $\text{Ba}^{2+}$ en la Extracción de un Catión Mayor ( $\text{K}^+$ ) Presente Naturalmente en un Suelo de Origen Volcánico**

#### **Resumen**

Los cationes presentes en la disolución del suelo interactúan, mediante fuerzas electrostáticas, con las superficies cargadas del suelo. La aplicación de un campo eléctrico promueve, principalmente, el movimiento de aquellos iones presentes en la disolución del suelo cuyas interacciones con las superficies cargadas no son tan fuertes. Si, mediante un campo eléctrico aplicado al suelo, se promueve el transporte de un catión de mayor valencia como es el ión  $\text{Ba}^{2+}$ , es de esperar que éste cause la desorción, desde los sitios de intercambio, de los cationes de menor valencia. En este estudio se tuvo como objetivo estudiar el efecto, no únicamente del gradiente de potencial eléctrico, sino también de la migración del ión  $\text{Ba}^{2+}$ , en la extracción de un catión mayor ( $\text{K}^+$ ) presente naturalmente en un suelo de origen volcánico. Experimentalmente se encontró que la migración del ión  $\text{Ba}^{2+}$  a través del suelo, incrementó apreciablemente la cantidad de iones  $\text{K}^+$  que se movilizaron por efectos del campo eléctrico aplicado.

**Palabras Clave:** electrocinética, andisol, cationes mayores, disolución de suelo, migración.

#### **Referencias**

1. P. Sennet, J.P. Olivier, Colloidal dispersions, electrokinetic effects and the concept of zeta potential, *Ind. Eng. Chem.* 57 (8) (1965) 35-36.
2. X.N. Zhang, A.Z. Zhao, Surface charge, in Yu T.R. *Chemistry of variable charge soils*, Oxford University Press, New York, 1991, p. 20-22.
3. S. Upendra, G. Uehara, Electrochemistry of the double layer: principles and applications to soils, in *Soil physical chemistry*, 2<sup>nd</sup> ed., D. Sparks, Ed., CRC Press, 1998, p. 6-17.

4. G.L. Ji, H.Y. Li, Electrostatic adsorption of cations, in Yu T.R. *Chemistry of variable charge soils*, Oxford University Press, New York, 1991, p. 64-70.
5. L.J. Evans, Chemistry of metal retention by soils, *Environmental Sci. Technol.* 23 (1989) 1046-1056.
6. A.T. Yeung, C. Hsu, R.M. Menon, EDTA-enhanced electrokinetic extraction of lead, *J. Geotech. Eng.* 122 (8) (1996) 666-673.
7. Z. Li, J-W. Yu, I. Neretnieks, A new approach to electrokinetic remediation of soil polluted with heavy metals, *J. Contaminant Hydrology* 22 (1996) 241-253.
8. D.A. Vasco, M.V. Vazquez, C. Ramírez, F. Hernández-Luís, Uso de la corriente de electrólisis durante el proceso de electroremediación como posible herramienta para la caracterización el suelo, in *Proc. VIII Congreso Venezolano de Química*, Caracas, 2007.
9. M.V. Vázquez, F. Hernández-Luís, D. Benjumea, D. Grandoso, Electrokinetic determination of the buffer capacity of andisols, *Science Total Environment* 378 (2007) 214-217.
10. M.V. Vazquez, D.A. Vasco, F. Hernández-Luís, Effect of time and electric potential gradient on the buffer capacity of soils as measured using an electrokinetic method, *Land Contamination & Reclamation* (2008) en revisión.
11. H. Fassbender, Ed., *Química de suelos con énfasis en suelos de América Latina*, Instituto Interamericano de Ciencias Agrícolas, San José, 1980, p.128.