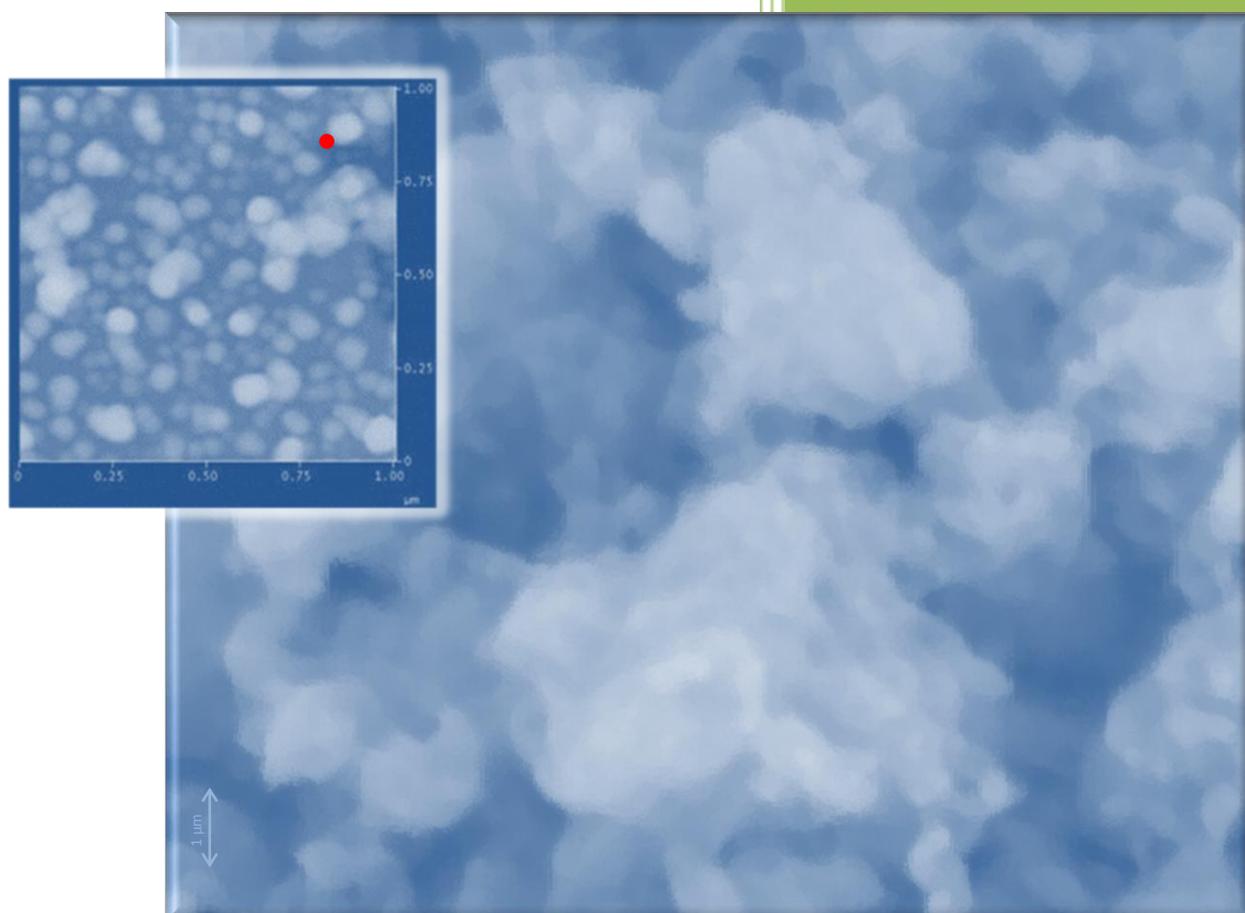


Tesis doctoral

# Implicación de coloides y nanopartículas en la migración de contaminantes en el medio ambiente



Ana Benedicto Córdoba

Madrid, 2013

Centro de Investigaciones  
Energéticas, Medioambientales  
y Tecnológicas (CIEMAT)

Universidad Autónoma de  
Madrid, Dpto. Química Agrícola





Universidad Autónoma de Madrid  
Departamento de Química Agrícola

TESIS DOCTORAL

Implicación de coloides y nanopartículas en la  
migración de contaminantes en el medio  
ambiente

Memoria presentada por  
Ana Benedicto Córdoba,  
para optar al Título  
de Doctor en Química

Madrid 2013

Directora: Tiziana Missana,  
Dpto. de Medio Ambiente  
CIEMAT

Tutor: Juan José Lucena Marotta  
Dpto. Química Agrícola  
UAM





*"Son cosas chiquitas [...]  
Pero quizá desencadenen la alegría de hacer,  
y la traduzcan en actos.  
Y al fin y al cabo, actuar sobre la realidad  
y cambiarla aunque sea un poquito,  
es la única manera de probar  
que la realidad es transformable."*

Eduardo Galeano

A mis abuelos



## *Agradecimientos*

Son muchas las personas a las que tengo que agradecer que esta tesis esté finalmente materializada.

Primero, a mi directora Tiziana Missana, por brindarme la oportunidad de realizar este doctorado y por guiarme durante todo el recorrido, alentándome al mismo tiempo a desarrollar mis propias ideas y a darles forma. Su confianza en mí y la ilusión por la ciencia que me ha transmitido han sido clave para la consecución de este trabajo. Tampoco puedo dejar de agradecerle el haber estado disponible en todo momento para transmitirme sus conocimientos, y además estar siempre feliz de hacerlo.

Quiero dar las gracias también a mi grupo de investigación. A Úrsula y a Miguel por sus buenos consejos de presente y futuro. Además por apoyarme constantemente durante estos cuatro años en lo práctico, y moralmente también. A Trini por estar siempre dispuesta a echar una mano, por sus conversaciones y recomendaciones de tanto valor. A Nairobi, Henar y Natalia por resolverme tantas dudas y darme su opinión en muchos aspectos durante la elaboración de esta tesis. A Manu, Petri y Jesús por hacer mis estancias en el laboratorio activo mucho más agradables.

A Juanjo Lucena, le tengo que agradecer más que su labor como tutor académico de esta tesis. A él y a todo el equipo de profesores e investigadores del Dpto. de Química Agrícola de la Universidad Autónoma de Madrid, les agradezco la formación que me dieron durante mis dos años pre-doctorales. Con el tiempo he sido más consciente de todo lo que me ha servido para años posteriores lo que me enseñaron allí.

Las estancias en el extranjero han sido una parte fundamental en esta etapa y en esta tesis. Esto por un lado, se lo tengo que agradecer a Claude Degueldre, por darme la oportunidad de trabajar con él en el Paul Scherrer Institute (PSI, Suiza). Por lo mucho que aprendí de su modo de hacer ciencia, del trabajo intenso de modelización del Ga y Ge y del trabajo en el túnel de Grimsel.

Por otro lado, quiero agradecer a todo el grupo de investigación dirigido por Annie Kersting (y a ella misma) la cálida acogida que me dieron en su equipo en Lawrence Livermore National Laboratory (California). Gracias a Mavrik, James, Pihong y Annie por la paciencia en sus explicaciones, por el interés y esfuerzo que han puesto en nuestro trabajo con neptunio, incluso en la distancia hasta el día de hoy.

Además, en estos periodos fuera de casa, encontré mucha gente buena y desinteresada que me echó un cable (o más de uno) fuera del trabajo. Gracias especialmente a María, Sara, Daniela, Sampada, Marteen y Thanasis.

Y esta historia hubiera sido muy distinta sin un grupo de personillas que me han puesto la sonrisa en la cara cada día durante estos cuatro años. A todos ellos, en general, les agradezco los momentos de desconexión dentro del Ciemat y todos los gigantes instantes compartidos fuera.

En particular: a David por transmitirme su calma, a Rafa por su alegría, a Juanito siempre buena fuente de información, a Bea por su filosofar, a María por sus sabias palabras, a Rober

por los grandes tiempos, a Pepín por sus razonamientos, a Adrián por ser muy buen compi de despacho, a Mary por su espontaneidad, a Cristóbal por su visión de la vida, a Marta por servirme de ejemplo, a Josito porque es sencillamente especial (y el próximo premio Nobel), a Irene por las risas, a Vane por la frescura que trajo al grupillo y por ser de verdad auténtica, a Sofi por escucharme y descubrirme (aunque sea sin darse cuenta) lo positivo de cada situación. Y de nuevo, a Nay, por tantas conversaciones de la vida y de la tontería, por compartir los ratos buenos y no tan buenos y por su confianza; a Henar, por amenizar los días eternos en el despacho (...si no fuera por esos momentos) pero sobre todo por estar siempre ahí para decirme “tú puedes”; y a mi querida Nat, por la fuerza que me ha dado en los últimos meses y por enseñarme día a día con su manera de ser (vente conmigo por favor!). Gracias también a mi Ceci, por recorrer conmigo este camino casi casi de principio a fin y por comprenderme siempre (sus mails mañaneros me han alegrado tantos días!), por su cercanía y por su amistad.

A todos, ha sido un placer.

Quiero agradecer también a mis amigos (ex)agrícolas de la Autónoma (que antes de amigos fueron compañeros) por darme cada uno de ellos un poquito de su sabiduría para afrontar la investigación, con sus pros y contras. Tuve una gran suerte al encontrar un grupo de gente tan maja (pero maja de verdad) con la que seguir compartiendo experiencias e impresiones de este mundillo (en el que a veces si no podrías sentirte pelín incomprendido). Gracias a Sandris, Paloma, Cova, Cris, Diana, Edu, Patri, Diego y Carlos. Y gracias a Rebe y a Teresa, por todo lo anterior... y por mucho más.

A mis pequeñuelas, Raquel, Rous, Cris, Ele, Larry, Clari y Luci, porque aun siendo ajenas a esta tesis, me han dado impulso y motivación constante en el camino para llegar hasta aquí. También gracias por entender el tiempo que no he podido dedicarles. En el tiempo que han conseguido sacarme, gracias por darme perspectiva y alejar cuando era necesario mis pensamientos de este mundillo (en el que a veces si no podría haber acabado pelín perdida). No me olvido de los Prosperianos.

Y para terminar, quiero agradecer muy especialmente a mi familia, y sobre todo a mis abus, a mis padres y hermanos, Marcos y Luci. Ellos saben del inmenso valor que han tenido para mí sus palabras y su cariño en muchos momentos críticos de esta etapa. He recibido todo su apoyo y atención incluso siendo días especialmente duros para todos ellos, y eso lo recordaré para siempre. Por eso, este pequeño éxito que es para mí finalizar esta etapa, es todo suyo también.

Y a Vicen, porque sabe mejor que nadie lo que hay detrás de esta tesis. Por su paciencia infinita día tras día: con escuchar mis historias del galio o el cesio, con las llamadas diarias Madrid-Livermore a las 6:00 am, con mis frustraciones, con mi falta de tiempo etc. etc. etc. Por sacarme de algún que otro gran agujero y enseñarme a dar la importancia justa a cada circunstancia. Por alegrarse más que yo misma de cada uno de mis pasos adelante...y por animarme con una sonrisa a afrontar el futuro, que empieza ahora, sea cual sea.

# Contenidos



## Contenidos

<b>Resumen</b> .....	1
<b>Capítulo I. Introducción</b> .....	1
I.1 La migración de contaminantes en la hidro-geosfera .....	3
I.2 Los coloides como vehículo de contaminantes .....	5
I.4 Condiciones para la migración de contaminantes a través de coloides.....	7
I.5 Propiedades de las suspensiones coloidales .....	9
I.5.1 Carga superficial .....	9
I.5.2 Estabilidad de la suspensión coloidal .....	11
I.6 Escenarios estudiados .....	13
I.6.1 Los coloides en el marco del almacenamiento geológico profundo (AGP) de residuos radiactivos. ....	13
I.6.2 Las nanopartículas sintéticas en creciente influjo en el medio ambiente. ....	14
I.7 Coloides estudiados.....	15
I.7.1 Arcillas .....	15
I.7.2 Nanopartículas de TiO <sub>2</sub> .....	18
I.8 Adsorbatos estudiados .....	19
I.8.1 Cesio .....	19
I.8.2 Galio.....	19
I.8.3 Neptunio.....	20
I.8.4 Selenio .....	20
I.9 Objetivos y organización de la memoria .....	21
I.10 Referencias .....	22
<b>Capítulo II. Materiales y Metodología</b> .....	31
II.1 Materiales.....	31
II.1.1 Fases adsorbentes .....	31
II.1.1.1 Caolinita.....	31
II.1.1.2 Ilita.....	31
II.1.1.3 Montmorillonita FEBEX .....	32
II.1.1.4 Montmorillonita Wyoming SWy-2.....	33
II.1.1.5 Óxido de titanio .....	33

II.1.2 Contaminantes estudiados como adsorbatos .....	34
II.1.2.1 Cs(I) .....	34
II.1.2.2 Ga(III) .....	35
II.1.2.3 Np(V).....	35
II.1.2.4 Se(IV).....	36
II.2 Metodología .....	36
II.2.1 Preparación de suspensiones coloidales .....	36
II.2.2 Medidas del potencial zeta ( $\zeta$ ).....	38
II.2.3 Medida de tamaño de coloides y estabilidad.....	39
II.2.4 Experimentos de adsorción .....	43
II.3 Modelización de la adsorción .....	46
II.3.1 Complejación superficial .....	47
II.3.2 Intercambio catiónico.....	50
II.4. Referencias .....	53
<b>Capítulo III. Estabilidad de coloides de ilita .....</b>	<b>55</b>
III.1 Objetivos.....	55
III.2 Antecedentes bibliográficos .....	55
III.3 Efecto de pH y fuerza iónica en el potencial- $\zeta$ y el tamaño medio de coloides de ilita .....	56
III.4 Cinéticas de agregación de coloides de ilita.....	58
III.5 Desagregación de coloides de ilita y montmorillonita FEBEX .....	60
III.6 Resumen y conclusiones.....	64
III.7 Referencias .....	64
<b>Capítulo IV. Adsorción de Cs en ilita .....</b>	<b>67</b>
IV.1 Objetivos .....	67
IV.2 Antecedentes bibliográficos.....	67
IV.2 Descripción de los resultados experimentales de adsorción .....	69
IV.3 Modelización de la adsorción de Cs en ilita .....	73
IV.3.1 Definición de la capacidad de intercambio catiónico de la ilita (CIC) .....	73
IV.3.2 Definición de los sitios de adsorción y su capacidad.....	75
IV.3.3 Definición de las reacciones de intercambio .....	76
IV.3.4 Estimación de los coeficientes de selectividad .....	77

IV.3.5 Implicaciones de los resultados .....	78
IV.4 Resumen y conclusiones .....	82
IV.5 Referencias.....	83
<b>Capítulo V. Adsorción de Cs en caolinita y sistemas arcillosos mixtos .....</b>	<b>85</b>
V.1 Objetivos .....	85
V.2 Antecedentes bibliográficos.....	85
V.3 Adsorción de Cs en caolinita .....	86
V.3.1 Descripción de los resultados experimentales de adsorción .....	86
V.3.2 Modelización de la adsorción de Cs en caolinita-Na.....	88
V.4 Adsorción de Cs en sistemas arcillosos mixtos .....	90
V.5 Resumen y conclusiones .....	92
V.5 Referencias.....	93
<b>Capítulo VI. Adsorción de Ga en illita y montmorillonita .....</b>	<b>55</b>
VI.1 Objetivos .....	95
VI.2 Antecedentes bibliográficos.....	95
VI.3 Especiación de Ga.....	96
VI.4 Descripción de los resultados experimentales de adsorción .....	97
VI.5 Modelización de la adsorción de Ga en illita y montmorillonita FEBEX.....	99
VI.5.1 Definición de los sitios de adsorción: densidad y reactividad.....	99
VI.5.2 Definición de las reacciones de adsorción .....	100
VI.5.3 Estimación de las constantes de las reacciones de adsorción .....	101
VI.5.4. Implicaciones de los resultados .....	104
VI.6 Resumen y conclusiones .....	106
VI.7 Referencias.....	106
<b>Capítulo VII. Intercambio de Np(V) en montmorillonita.....</b>	<b>109</b>
VII.1 Objetivos .....	109
VII.2 Antecedentes bibliográficos.....	109
VII.3 Especiación del Np(V).....	110
VII.4. Descripción de los resultados experimentales de adsorción .....	111
VII.5. Modelización del intercambio de Np(V) en montmorillonita Wyoming SWy-2 .....	114
VII.5.1 Definición de la capacidad de cambio y de las reacciones de adsorción.....	114

VII.5.2 Estimación de los coeficientes de selectividad .....	114
VII. 6 Implicaciones de los resultados.....	117
VII.7 Resumen y conclusiones .....	119
VII.8 Referencias.....	120
<b>Capítulo VIII. Estabilidad de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> .....</b>	<b>123</b>
VIII.1 Objetivos .....	123
VIII.2 Antecedentes bibliográficos.....	123
VIII.3 Efecto del pH y la fuerza iónica en el potencial- $\zeta$ y el tamaño medio de las nanopartículas de TiO <sub>2</sub> .....	124
VIII.4 Cinéticas de agregación de las nanopartículas de TiO <sub>2</sub> .....	126
VIII.5 Distribución de tamaño de la suspensión de TiO <sub>2</sub> .....	128
VIII.6 Resumen y conclusiones .....	129
VIII.7 Referencias.....	129
<b>Capítulo IX. Adsorción de Se en nanopartículas de TiO<sub>2</sub> y efecto en su estabilidad.....</b>	<b>133</b>
IX.1 Objetivos.....	133
IX.2 Antecedentes bibliográficos.....	133
IX.3 Especiación del selenio.....	134
IX.4 Descripción de los resultados experimentales de adsorción .....	135
IX.5 Modelización de la adsorción de Se(IV) en partículas de TiO <sub>2</sub> .....	137
IX.5.1 Definición de los sitios de adsorción: densidad y reactividad.....	137
IX.5.2 Definición de las reacciones de adsorción .....	138
IX.5.3 Estimación de las constantes de las reacciones de adsorción .....	138
IX.5.4 Implicaciones de los resultados de adsorción .....	139
IX.6 Efecto del Se adsorbido en la estabilidad de las nanopartículas de TiO <sub>2</sub> .....	140
IX.6.1 Efecto del Se en el potencial- $\zeta$ y el tamaño medio de la nanopartículas de TiO <sub>2</sub> .....	140
IX.6.2 Efecto del Se en la distribución de tamaños de la suspensión de TiO <sub>2</sub> .....	142
IX.7 Resumen y conclusiones.....	143
IX.8 Referencias .....	143
<b>X. Conclusiones.....</b>	<b>147</b>





## Resumen

Los coloides (partículas de diámetro menor a 1  $\mu\text{m}$ ), y el subgrupo de las nanopartículas (diámetro menor de 100 nm), están presentes en la gran mayoría de escenarios naturales y pueden constituir una vía de migración de contaminantes en el medio ambiente. Si las partículas se mantienen estables en suspensión y el contaminante es adsorbido en ellas de forma irreversible, éstas pueden moverse con el agua facilitando a su vez el transporte del contaminante.

En este trabajo, se ha estudiado el papel de los coloides como vehículo de contaminantes en el marco de dos escenarios en los que podrían ser problemáticos.

Uno de ellos es el almacenamiento geológico profundo de residuos radiactivos (AGP). Aunque se han realizado multitud de estudios internacionales e interdisciplinarios para garantizar la viabilidad de este proyecto, una de las incertidumbres que aún se mantienen es la presencia de coloides en el sistema que puedan facilitar el movimiento de los radionucleidos hacia el exterior del repositorio.

El otro escenario considerado es el aumento de la entrada de nanopartículas sintéticas en el medio ambiente, como consecuencia del gran auge de la nanotecnología en los últimos años. Se conoce muy poco acerca del comportamiento que estas partículas de síntesis tienen en la naturaleza y de cómo pueden afectar a la migración de otros contaminantes.

Dentro de este marco de estudio, este trabajo se ha basado en el análisis de la estabilidad de coloides (comportamiento de agregación-desagregación) y en el análisis de la adsorción de distintos contaminantes en las superficies coloidales. La adsorción se ha abordado desde una perspectiva experimental y a través del desarrollo de modelos mecanicistas de adsorción que permitan predecir la interacción contaminante-coloides en condiciones físico-químicas específicas con la ayuda de los códigos geoquímicos computacionales.

Se han estudiado distintos tipos de coloides. Por un lado, se han estudiado los coloides de illita, montmorillonita y caolinita, en representación de los coloides arcillosos de origen natural, que son especialmente relevantes por su elevada reactividad y por su abundancia en el medio ambiente (y formados en el entorno de un AGP). Por otro lado, se han estudiado las nanopartículas de óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), en representación de nanopartículas de óxidos metálicos de origen sintético. Las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  son las producidas en mayor cantidad en la industria de las nanopartículas sintéticas.

Como elementos contaminantes (adsorbatos), se han estudiado el Cs, Ga, Np y Se, que presentan con muy diversas propiedades físico-químicas, lo que permite analizar distintos mecanismos de adsorción en los coloides. El Cs presenta una especiación química sencilla con una única especie en disolución,  $\text{Cs}^+$ , que se adsorbe a través de intercambio catiónico en las arcillas. El Ga es un elemento anfótero que forma especies de hidrólisis catiónicas y aniónicas, cada una de las cuales pueden presentar distinto mecanismo de adsorción. Además se trata de un elemento de baja solubilidad, lo que puede complicar los estudios de su adsorción. El Np puede estar presente en distintos estados de oxidación (III-VIII) y formando diferentes complejos y especies de hidrólisis. Concretamente, en este trabajo se estudia el catión

pentavalente  $\text{NpO}_2^+$ , que domina la especiación acuosa en un amplio rango de condiciones ambientales y presenta baja tendencia a adsorberse en los materiales geológicos. El Se(IV) se estudia como ejemplo de contaminante aniónico que se adsorbe predominantemente por complejación superficial en óxidos y arcillas.

Los radionucleidos  $^{135}\text{Cs}$ ,  $^{237}\text{Np}$  y  $^{79}\text{Se}$  son componentes del combustible nuclear gastado, por lo que su comportamiento de migración es de gran relevancia en la seguridad de un AGP. Además, los radionucleidos  $^{137}\text{Cs}$  y  $^{237}\text{Np}$  han sido introducidos en el medio ambiente principalmente como consecuencia de ensayos de armamento nuclear y de accidentes en centrales nucleares. El Se inactivo y el Ga son contaminantes convencionales derivados en su mayoría de la actividad industrial y agrícola y de la quema de combustibles fósiles.

El estudio combinado de estabilidad de los coloides y de adsorción del contaminante en cada sistema considerado permite identificar las condiciones en las que la vía coloidal deben considerarse como una posible vía relevante en los modelos predictivos: en general, serán aquellas condiciones que favorezcan al mismo tiempo la presencia de coloides en estado desagregado y la adsorción elevada e irreversible del contaminante en los mismos.

En cuanto a los estudios de estabilidad, se han caracterizado los coloides de ilita y las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  en términos de carga superficial, tamaño medio y distribución de tamaños en función de factores del medio, como el pH o la fuerza iónica. Además, se han determinado las cinéticas de agregación ante un eventual cambio en las condiciones de pH o fuerza iónica en el sistema. Por primera vez, se ha evaluado el proceso inverso de desagregación de los coloides de ilita con la disminución de la fuerza iónica.

En cuanto los estudios de adsorción, se ha caracterizado la adsorción del contaminante en los coloides en función del tiempo de interacción, el pH, la fuerza iónica o la composición de cationes del medio experimentalmente en los siguientes sistemas coloide-contaminante: ilita-Cs, caolinita-Cs, sistemas mixtos arcillosos-Cs, ilita-Ga, montmorillonita-Ga, montmorillonita-Np,  $\text{TiO}_2$ -Se. En base a los resultados experimentales y a conocimientos adquiridos de la literatura, se han desarrollado modelos de adsorción para cada uno de los sistemas estudiados. La aplicación de estos modelos permite un mayor entendimiento de las reacciones y mecanismos de interacción coloide-contaminante en condiciones determinadas del medio. Además, con la ayuda de los códigos geoquímicos computacionales, la cantidad de contaminante adsorbido en los coloides se puede estimar a través de los modelos de adsorción, informando acerca de la cantidad de contaminante susceptible de migrar junto a los coloides.





## I.1 La migración de contaminantes en la hidro-geosfera

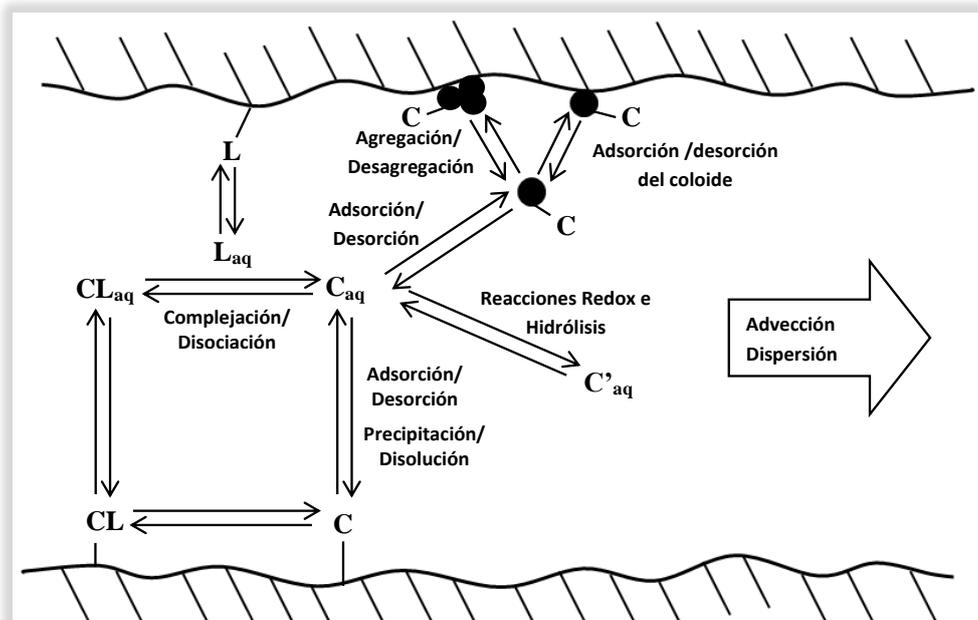
La mayoría de elementos químicos se encuentran de normalmente en la naturaleza, cumpliendo funciones esenciales o beneficiosas para la salud y el medio ambiente. Sin embargo, un elemento pasa a considerarse como “contaminante” si se da en una concentración excesiva, en una forma química tóxica o si su ubicación es inadecuada.

Los procesos de migración de los contaminantes, desde la fuente (por ejemplo, un vertido o un almacenamiento de residuos), van a condicionar su distribución y destino final en el medio ambiente. De ellos depende en última instancia que el ser humano y los seres vivos queden expuestos en mayor o menor grado a los elementos tóxicos.

Conocer los mecanismos de migración de un contaminante permite prever su comportamiento y transporte, y por tanto desarrollar medidas para evitar su propagación. Esta información es también básica a la hora de diseñar estrategias de recuperación de escenarios contaminados.

El vector principal de migración de contaminantes en la geosfera es el agua, es decir, un contaminante es móvil cuando se encuentra disuelto o suspendido en la fase acuosa y puede ser transportado por ella, sin sufrir procesos de retención que retrasen su movimiento. Los procesos que afectan a la migración pueden ser físicos, químicos o biológicos. En la **Figura I.1** se representan esquemáticamente los procesos físicos y químicos que afectan a la migración.

A través de la advección, el contaminante disuelto o suspendido se mueve sin desviación del flujo de agua. La difusión y dispersión implican el movimiento del contaminante de zonas con mayor concentración a zonas con menor concentración o a través de vías preferentes en



**Figura I.1.** Esquema de los procesos químicos y físicos que afectan a la migración de un contaminante en el medio ambiente. C-contaminante, L-ligando, Aq-Fase acuosa (modificado de Hering, 1995).

función de la estructura del medio (De Smedt, 1986; Van Genuchten y Wierenga, 1976).

Durante el transporte, las reacciones químicas condicionan el reparto del contaminante entre la fase acuosa y la fase sólida. Como el vector principal de migración es el agua, cualquier reacción que disminuya la presencia del contaminante en la fase acuosa disminuye también su capacidad de movimiento en el medio. A través de la precipitación, el contaminante pasa de estar disuelto en la fase acuosa a formar parte de la fase sólida que, a priori, es inmóvil.

La adsorción del contaminante en los distintos materiales geológicos es el principal mecanismo de retención y produce un retardo en la migración. El retardo dependerá del carácter de la adsorción: si es reversible o irreversible, si la interacción contaminante-superficie es de tipo electrostático, covalente o iónico y de la fuerza del enlace.

La presencia de coloides (partículas de tamaño menor de 1 micra) suspendidos en el medio acuoso puede afectar de forma significativa la migración de contaminantes. Si el contaminante se adsorbe en coloides móviles en el agua, estos pueden actuar como vehículo del contaminante, facilitando su migración. De entre los distintos procesos de migración estudiados en la literatura, la migración facilitada por coloides todavía presenta grandes incertidumbres.

En general, el reparto del contaminante entre la fase acuosa, la fase sólida y la fase coloidal depende de las propiedades del contaminante, las propiedades del suelo-roca y las condiciones físico-químicas del medio.

*i) Propiedades del contaminante:* cada contaminante presenta distinta reactividad frente a los materiales geológicos y frente a posibles ligandos existentes en solución. Además, dependiendo de la química del agua, cada una de las formas iónicas o moleculares de un contaminante puede presentar distinto comportamiento de adsorción y distinta solubilidad. Por ejemplo, entre las especies de selenio, el selenito ( $\text{Se}^{\text{IV}}\text{O}_3^{2-}$ ) presenta por lo general una adsorción más elevada en óxido y arcillas que el selenato ( $\text{Se}^{\text{VI}}\text{O}_4^{2-}$ ). Las reacciones de hidrólisis, redox y de complejación determinan la especiación del contaminante y afectan enormemente a su movilidad en el medio.

*ii) Propiedades del suelo-roca.* La composición del suelo o roca es un factor decisivo en la migración de contaminantes. Los minerales de la arcilla (como por ejemplo, caolinita, illita o montmorillonita) y los oxihidróxidos (como por ejemplo, óxidos de hierro, alúmina, sílice, óxidos de titanio) están presentes en la gran mayoría de ambientes geológicos y juegan un papel muy importante en el reparto del contaminante entre la fase sólida, acuosa y coloidal. Esto es debido a que son materiales altamente reactivos ya que poseen una elevada superficie específica y una alta capacidad para formar coloides.

*iii) Condiciones físico-químicas.* Las condiciones del medio como temperatura, pH-Eh, fuerza iónica y presencia de ligandos en solución tienen influencia directa en todas reacciones químicas involucradas en la migración del contaminante. El pH determina la carga de los grupos funcionales de superficie de las fases sólidas y de los coloides y su capacidad de interacción con el contaminante. Por lo general, a pH ácido los grupos reactivos en superficie tienden a adquirir carga positiva aceptando protones, mientras que a pH básico tienden a cargarse negativamente. Por otro lado, el pH y el potencial redox también afectan a la

especiación de contaminante y con ello a su reactividad. Por ejemplo, si el selenio como contaminante está presente como anión  $\text{SeO}_3^{2-}$ , a pH básico difícilmente se adsorberá en la fase sólida, que estará probablemente cargada negativamente. La fuerza iónica y el pH también determinarán la presencia o ausencia de coloides en el medio, y su estado (agregado o desagregado).

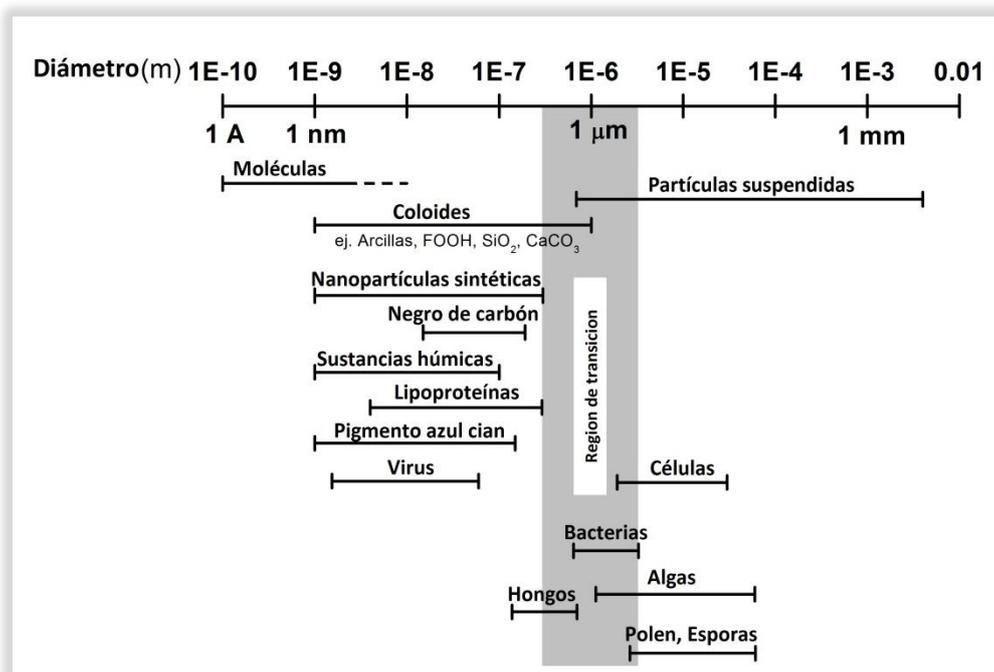
## I.2 Los coloides como vehículo de contaminantes

Los coloides son partículas que están presentes en mayor o menor medida en cualquier escenario ambiental. Por definición, los coloides presentan al menos una dimensión lineal menor a 1 micra ( $10^{-6}\text{m}$ ) (Hiemenz y Rajagopalan, 1997). Dentro de los coloides, se encuentra el subgrupo de las nanopartículas, cuyo tamaño está en el rango de los nanómetros ( $10^{-9}\text{m}$ ). Estrictamente, se consideran nanopartículas si presentan al menos una dimensión lineal menor de  $10^{-7}\text{m}$  (Frimmel y Delay, 2010).

En la **Figura I.2** se muestra la variedad de partículas que se pueden encontrar en los sistemas acuosos, desde organismos vivos (virus, bacterias, fragmentos de organismos...) a partículas inertes, tanto naturales como sintéticas (Hering, 1995).

De manera natural, los coloides se forman principalmente por la meteorización de rocas o precipitación de disoluciones sobresaturadas (Wigginton et al., 2007). En función de su origen, los coloides pueden estar compuestos por cualquier mineral o roca o por materia orgánica. Entre los coloides de naturaleza inorgánica, los coloides de arcillas y de óxidos metálicos son especialmente relevantes, debido a su abundancia en el medio ambiente y su alta reactividad.

Además de los coloides naturales, existen las nanopartículas sintéticas, que son utilizadas



**Figura I.2.** Intervalos de tamaño de coloides en sistemas acuosos (modificado de Frimmel y Delay, 2010).

actualmente en multitud de productos y aplicaciones, y son liberadas al medio ambiente como subproductos de la industria tecnológica (Christian et al., 2008).

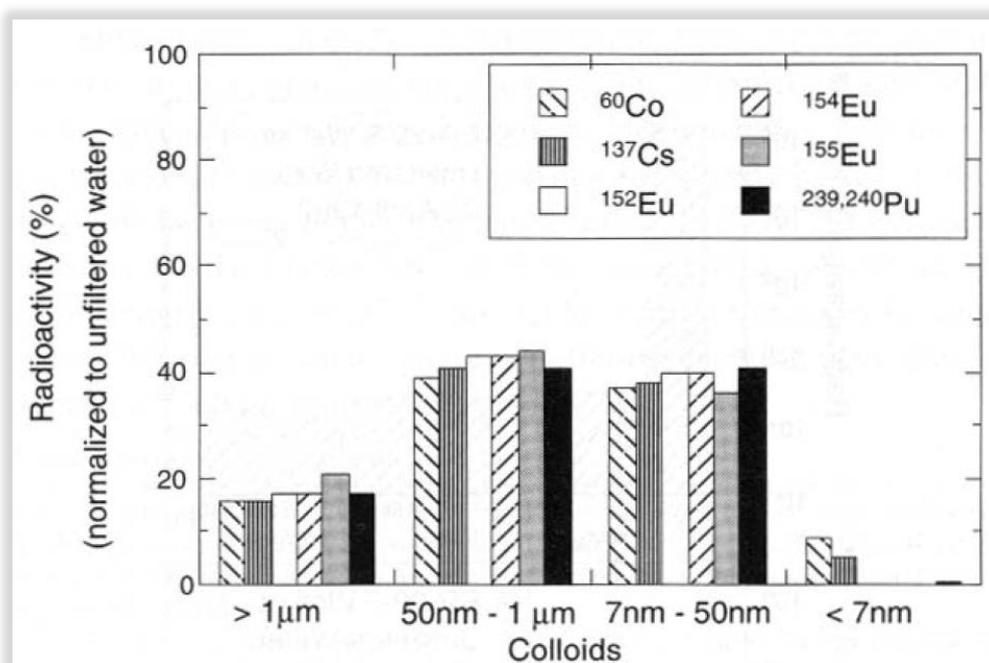
La característica principal de coloides y nanopartículas es que presentan una relación área superficial/masa excepcionalmente alta. Por ello, todas las propiedades de superficie cobran especial importancia en su comportamiento (Ryan y Elimelech, 1996). Los coloides poseen un alto potencial para la adsorción de elementos presentes en el medio, incluyendo elementos contaminantes. Además, debido a su tamaño, los coloides pueden permanecer suspendidos en el medio acuoso y migrar con el agua, sin retardo.

El papel de los coloides como vehículos de contaminantes es especialmente relevante cuando se trata de elementos que son poco móviles como solutos. En este caso, los coloides pueden aumentar en gran medida su limitada presencia en las aguas.

Es complicado determinar el papel de los coloides en la migración de contaminantes en escenarios ambientales reales, debido principalmente a la dificultad de realizar muestreos coloidales representativos, sin la introducción de artefactos durante el proceso de toma de muestras (Backhus, 1990; Mccarthy y Degueudre, 1992). En parte por ello, el transporte por vía coloidal es un proceso mucho menos estudiado que otros de los que influyen en la migración.

De todas formas, se han observado casos reales en los que los coloides han aumentado considerablemente la movilidad de un contaminante. En su mayoría son casos que involucran a un contaminante radioactivo, lo que hace más fácil su seguimiento y detección.

Los primeros casos de coloides actuando como vectores de contaminación se observaron en EEUU en la zona de ensayos nucleares de Nevada Test Site (actualmente denominada Nevada Security Site) y en los alrededores de los laboratorios con actividad nuclear de Los Alamos National Laboratory y Chalk River Nuclear Laboratory (Buddemeier y Hunt, 1988;



**Figura I.3.** Radionucleidos asociados a material coloidal en Nevada Test Site, 1999 (zona de ensayos nucleares, EEUU) (Kersting et al., 1999).

Kersting et al., 1999; Nuttal y Long, 1993; Penrose et al., 1990; Champ et al., 1981). Se detectaron distintos radionucleidos (Pu, Am, Co, Zr, Ru, Cs, Ce) a grandes distancias de las fuentes contaminantes (**Figura I.3**) y las distancias recorridas por los radionucleidos solo han podido ser explicadas asumiendo que los coloides actuaron como agentes transportadores (Wigginton et al., 2007).

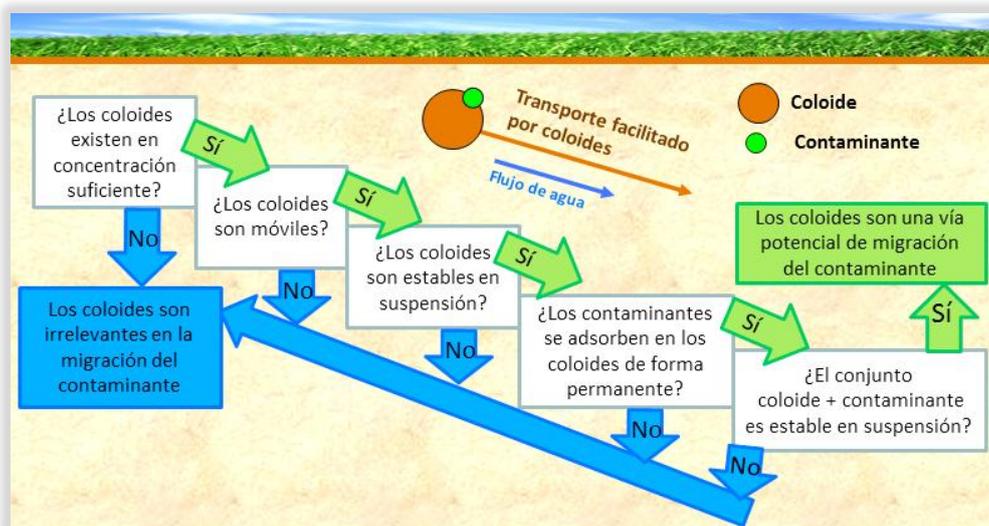
La asociación de radionucleidos con material coloidal también fue detectada en aguas superficiales en los alrededores del accidente nuclear en Chernóbil, y de depósitos de uranio en Australia (Short et al., 1988).

Además de las observaciones en escenarios reales, diversos estudios desarrollados en laboratorio y campo ponen de manifiesto que los coloides pueden contribuir al transporte de contaminantes de distinta naturaleza en la geosfera (Champ et al., 1981; Eichholz et al., 1982; Karathanasis et al., 2007; Karathanasis, 2000; Karathanasis et al., 2005; Newman, 1990; Ryan y Elimelech, 1996; Vinten y Nye, 1985; Vinten et al., 1983).

### I.4 Condiciones para la migración de contaminantes a través de coloides

Los coloides pueden constituir un vehículo para el contaminante o bien pueden ser irrelevantes en su migración dependiendo de las condiciones químicas del escenario. Como se muestra en el diagrama de la **Figura I.4**, la vía coloidal debe considerarse como una vía potencial de migración si se cumplen las siguientes condiciones: (1) los coloides están presentes en concentración suficiente, (2) los coloides son móviles, (3) los coloides son estables y (4) el contaminante se adsorbe de manera irreversible en los coloides (Miller et al., 1994).

1. *Concentración de coloides:* El tamaño y concentración que presentan los coloides son muy variables en aguas subterráneas dependiendo de las condiciones hidrogeoquímicas



**Figura I.4.** Diagrama de condicionantes de la relevancia de los coloides en la migración de contaminantes (modificado de Miller et al., 1994).

(Mccarthy y Degueldre, 1992). De modo orientativo, en ambientes subterráneos con condiciones estacionarias, la concentración de coloides entre 10 nm y 450 nm suele oscilar entre 0.025 y 1.0 mg L<sup>-1</sup> (Degueldre et al., 1989; Degueldre et al., 1996; Liang y Mccarthy, 1995; Turrero et al., 1995).

El aumento de la concentración se asocia a perturbaciones de las condiciones hidrogeoquímicas (Mccarthy y Degueldre, 1992). En aguas subterráneas, se ha observado que la concentración y el tamaño de los coloides permanecen constantes en condiciones de flujo estacionario. Sin embargo, en estado transitorios inducidos por modificaciones de la velocidad de flujo, se produce un aumento de la concentración y el tamaño de los mismos (Degueldre and Benedicto, 2012). Además, la concentración de coloides aumenta por lo general en zonas cercanas a los almacenamientos de residuos y en escenarios de aguas contaminadas (Baumann et al., 2006).

Por otro lado, se estima que está aumentando la concentración de nanopartículas sintéticas en el medio ambiente como consecuencia de su creciente uso en nuevas tecnologías y productos emergentes.

Los coloides, aún a concentraciones relativamente bajas, podrían ser relevantes para la migración de un contaminante (Liang y Mccarthy, 1995; Swanton, 1995) si presentan alta afinidad de adsorción por dicho contaminante y si su movilidad es elevada.

*2. Movilidad de los coloides:* La movilidad de coloides con el agua está controlada, al igual que la de los solutos, por los mecanismos de advección, difusión (Browniana) y dispersión. Además, los coloides están afectados por los fenómenos de filtración, que implican su retención en poros o fracturas del terreno, por su posible adhesión a las superficies de la roca, el suelo o el medio poroso (Mcdowell-Boyer et al., 1986; Ryan y Elimelech, 1996) y por la sedimentación.

*3. Estabilidad de los coloides:* La estabilidad de los coloides es una característica crucial que afecta a su papel como transportadores de contaminantes en el medio ambiente. El término *estabilidad* en una suspensión coloidal no está relacionado con el concepto de equilibrio termodinámico. Se dice que un sistema coloidal es *estable* cuando, durante el periodo de tiempo considerado, no se han producido cambios en su estado de dispersión (Stumm, 1992). Un indicador de estabilidad coloidal es que el tamaño de las partículas permanezca constante con el tiempo.

Cuando el sistema coloidal no es estable, se forman agregados que pueden tener la suficiente entidad para sedimentar por acción de la gravedad, o bien ser filtrados en los poros de los sólidos presentes, disminuyendo así la masa de coloides en suspensión que puede migrar con el agua. Los coloides que han sedimentado o han sido filtrados como agregados dejan de ser móviles y ya no pueden actuar como vehículo de contaminantes.

Los coloides se mantendrán estables o no en función de las condiciones del medio. La fuerza iónica, el pH o la presencia de ligandos tienen influencia directa en la agregación ya que de ellos depende su carga superficial y, por consiguiente, las fuerzas de repulsión entre partículas.

Conocer la estabilidad de cada tipo de coloide en función del pH o la fuerza iónica es imprescindible para predecir la posible implicación de los coloides en el movimiento de los contaminantes en el medio ambiente. La estabilidad de las suspensiones se estudia de manera sencilla midiendo el tamaño medio de partícula, en función de las condiciones del medio y su evolución. Por otro lado, la distribución de tamaños es una información muy relevante en la migración de coloides ya que los sistemas coloidales, especialmente los naturales, no suelen ser homogéneos. Por ello, independientemente del tamaño medio de la suspensión, puede haber una población considerable de partículas más pequeñas que puedan migrar con el agua y pasar a través de poros o fracturas.

4. *Adsorción del contaminante:* aunque todas las condiciones anteriores se cumplan, los coloides no podrán actuar como vehículos del contaminante si este no queda adsorbido de forma irreversible, al menos durante el tiempo necesario para su migración. El material que compone los coloides (por ejemplo, óxido de hierro o arcilla) y las condiciones químicas del medio acuoso son los factores que determinan el tipo de adsorción así como la fuerza de la interacción. La adsorción también puede variar con el tamaño de la partícula o su estado de agregación.

La capacidad de adsorción de un mineral depende directamente de su carga superficial y de su superficie específica (Langmuir, 1997). Cada material puede presentar más de un tipo de sitios de adsorción (por ejemplo, distintos grupos funcionales de superficie). Cada uno de los tipos de sitios de adsorción presenta distinta reactividad frente a un contaminante.

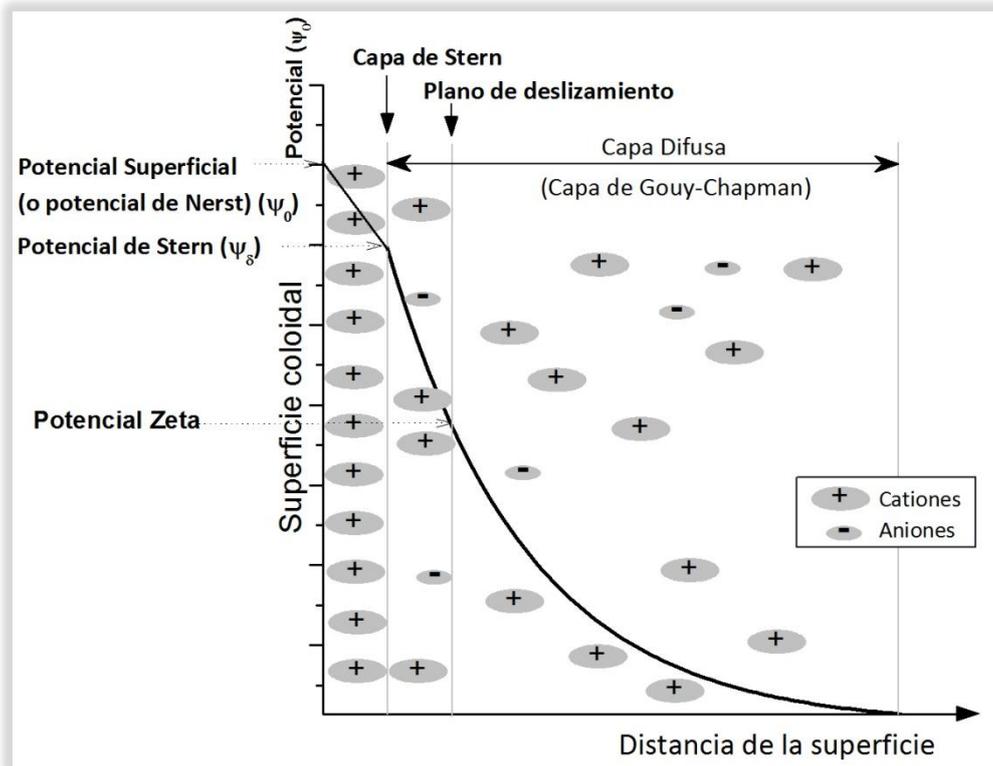
El desarrollo de modelos de adsorción que consideran la especiación del propio contaminante, la reactividad del coloide y las reacciones de interacción contaminante-coloide permite cuantificar la adsorción en unas condiciones físico-químicas determinadas y aumentar el conocimiento sobre los mecanismos involucrados. Las reacciones de adsorción (con sus correspondientes constantes) pueden introducirse en los códigos geoquímicos computacionales.

## **I.5 Propiedades de las suspensiones coloidales**

### **I.5.1 Carga superficial**

La carga superficial neta de las partículas es la resultante de cargas con distinto origen (Hiemenz y Rajagopalan, 1997), que son principalmente de dos tipos: *i)* Carga intrínseca a la partícula proveniente de la propia estructura del mineral que la conforma, *ii)* Carga resultante de la adsorción de iones o ligandos en la superficie de la partícula.

El punto cero de carga ( $pH_{pcc}$ ) es el valor de pH para el cual la carga superficial neta de las partículas es cero.



**Figura I.5.** Diagrama de la doble capa eléctrica en la superficie de una partícula.

La distribución espacial de la densidad de carga en su superficie puede ser idealizada como una “*doble capa eléctrica*”, representada esquemáticamente en la **Figura I.5**. Una de partes de la “*doble capa*” es entendida como la carga discreta fijada a la propia superficie de la partícula (capa de Stern). La otra es una capa difusa que se encuentra en la solución adyacente a la superficie sólida y contiene un exceso de contra-iones (iones de carga opuesta a los de la superficie sólida) y un defecto de co-iones (iones del mismo signo). El exceso o el defecto tienden a cero con una tendencia de tipo exponencial al aumentar la distancia respecto a la superficie.

La carga neta total de la partícula ( $\sigma$ ) es por tanto la suma de la carga en las dos capas:

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2 \quad \text{Ecuación I.1}$$

Donde  $\sigma_1$  es la carga correspondiente a la capa de Stern y  $\sigma_2$  es la carga correspondiente a la capa difusa.

Según la teoría de Gouy-Chapman, el potencial eléctrico en la capa difusa disminuye de manera exponencial con la distancia a la superficie de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\psi = \psi_\delta \exp(-\kappa \chi) \quad \text{Ecuación I.2}$$

Donde  $\psi_\delta$  es el potencial de Nernst y  $\kappa^{-1}$  es el espesor de la doble capa, siendo  $\kappa$  la longitud de Debye-Huckel y  $\chi$  la distancia respecto a la superficie.

El espesor de la doble capa ( $\kappa^{-1}$ ) depende del tipo y concentración de iones en disolución, la superficie de la partícula, la temperatura y el medio acuoso. El espesor para valores de potencial bajos se puede expresar a través de la Ecuación I.3.

$$\frac{1}{\kappa} = \sqrt{\frac{\epsilon_o RT}{F^2 \sum c_i z_i^2}} \quad \text{Ecuación I.3}$$

Donde  $F$  es la constante de Faraday,  $c_i$  la concentración de cada ión  $i$  electrolito,  $z_i$  la valencia de cada ión,  $\epsilon_o$  la constante dieléctrica del medio,  $R$  la constante de los gases y  $T$  la temperatura absoluta (K).

De la Ecuación I.3 se deduce que el aumento de la fuerza iónica del medio disminuye el espesor de la doble capa. Por ello, el incremento de la fuerza iónica, no supone la modificación de la carga superficial del coloide cuando el electrolito es inerte respecto a la superficie, pero sí una disminución del potencial eléctrico a una distancia determinada de la superficie al comprimirse la capa difusa.

El *potencial zeta* ( $\zeta$ ) es el potencial eléctrico en el plano de desplazamiento de la partícula. Este plano limita el entorno de la partícula con la capa de agua que se mueve junto a ella en presencia de un campo eléctrico (movilidad electroforética). La determinación del potencial- $\zeta$  de los coloides, a través de la medida de la movilidad electroforética, se realiza normalmente para evaluar la carga superficial de las suspensiones coloidales (Morrison y Ross, 2002), ya que la determinación del potencial superficial ( $\psi_o$ ) es compleja.

El pH en el punto isoeléctrico ( $\text{pH}_{\text{PIE}}$ ) es el pH al cual el potencial- $\zeta$  es cero, y se corresponde aproximadamente con el punto de carga cero ( $\text{pH}_{\text{PCC}}$ ), si el electrolito en el que están suspendidas las partículas es inerte.

### I.5.2 Estabilidad de la suspensión coloidal

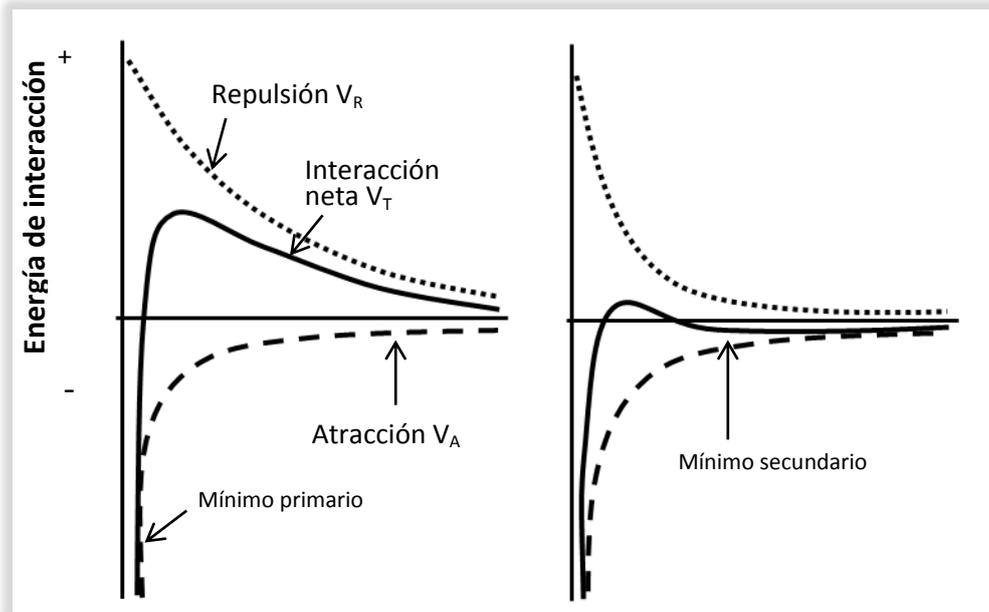
La agregación de dos partículas se produce o no en función del balance neto de las fuerzas entre ellas. De la interacción electrostática de la doble capa de dos partículas igualmente cargadas se generan fuerzas de repulsión ( $V_R$ ). Las fuerzas de Van der Waals son responsables de la atracción entre partículas ( $V_A$ ) y son inversamente proporcionales al cuadrado de la distancia entre coloides, en una primera aproximación (Stumm, 1992).

La teoría DLVO, desarrollada por Derjaguin, Landau, Werve y Overbeek, describe la estabilidad de los sistemas coloidales en función de la predominancia de fuerzas existentes entre partículas a medida que se aproximan unas a otras bajo movimiento Browniano, de acuerdo con la Ecuación I.4.

$$V_T = V_R + V_A \quad \text{Ecuación I.4}$$

La fuerza de atracción ( $V_A$ ) entre partículas esféricas idénticas es aproximada según la teoría DLVO a través de la siguiente expresión:

$$V_A = -\frac{H}{6} \left[ \frac{2r^2}{x^2+4rx} + \frac{2r^2}{(x+2r)^2} + \text{Ln} \frac{x^2+4rx}{(x+2r)^2} \right] \quad \text{Ecuación I.5}$$



**Figura I.6.** Diagrama de fuerzas de interacción, repulsión y atracción entre dos partículas de acuerdo con la teoría DLVO. Se ilustran dos posibles casos **(a)** para partículas estables en suspensión **(b)** partículas débilmente agregadas en un mínimo energético secundario.

Donde “ $r$ ” es el radio de las partículas,  $H$  es la constante de Hamaker, que depende de propiedades del medio y la propia partícula, y “ $x$ ” es la distancia entre las dos partículas.

La fuerza de repulsión ( $V_R$ ) entre las dos partículas esféricas es aproximada mediante la siguiente expresión:

$$V_R = 2 \eta \pi \epsilon \epsilon_0 \Psi_0^2 \text{Ln}[1 + \exp(-\kappa x)] \quad \text{Ecuación I.6}$$

La Ecuación I.6 pone de manifiesto que las fuerzas de repulsión dependen directamente del potencial superficial de las partículas ( $\Psi_0$ ) y del espesor de la doble capa eléctrica ( $\kappa^{-1}$ ), y también de las propiedades del medio: constante dieléctrica  $\epsilon$  y viscosidad  $\eta$ .

Según la teoría DLVO, existe una barrera de energía que previene la aproximación de las dos partículas y su adhesión. Sin embargo, si las partículas colisionan con la suficiente energía para superar esta barrera, las fuerzas de atracción hacen que las partículas entren en contacto y se mantengan unidas, en estado de mínima energía. La barrera de repulsión y el estado mínimo de energía se representan en el esquema de fuerzas entre partículas de la **Figura I.6**.

Cuando las fuerzas de repulsión son elevadas, las partículas se mantienen dispersadas y no se agregan. Se dice entonces que el sistema es estable (**Figura I.6a**). Cuando la interacción entre las partículas aumenta (por ejemplo, a elevada fuerza iónica), puede existir un mínimo energético secundario (**Figura I.6b**), donde se puede producir la agregación de partículas de manera más débil y potencialmente reversible.

La teoría DLVO es una aproximación al comportamiento de agregación de coloides ideales. Las predicciones de acuerdo con la teoría DLVO se pueden desviar sustancialmente de

las observaciones experimentales, como fue señalado para coloides de bentonita (Missana y Adell, 2000).

En general, las condiciones del medio modifican la estabilidad de una suspensión coloidal en la manera que afectan a las fuerzas de repulsión ( $V_R$ ) entre partículas. Por ejemplo, el pH del medio determina el estado de protonación-desprotonación de grupos superficiales afectando al potencial superficial ( $\psi_0$ ) y, con ello, a la estabilidad. Condiciones de pH entorno al punto de carga cero (PCC), donde las fuerzas de repulsión son prácticamente nulas, promoverán la agregación de las partículas. Por otro lado, el incremento de la fuerza iónica de la suspensión también promoverá la agregación, disminuyendo el espesor de la doble capa ( $\kappa^{-1}$ ) (Ecuación I.3). Otro factor que puede modificar la estabilidad de los coloides es la adsorción específica de iones, que puede aportar o contrarrestar la carga neta de la superficie.

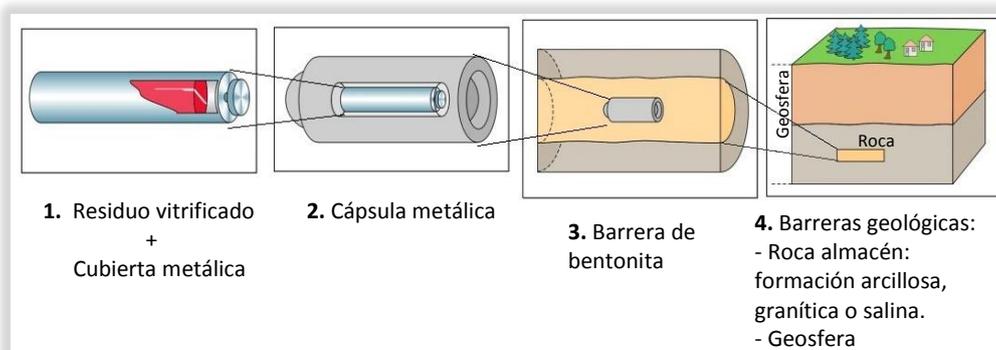
## I.6 Escenarios estudiados

En este trabajo se estudia el papel de los coloides como vehículo de contaminantes en dos escenarios en los que han sido identificados como problemáticos: los coloides en el almacenamiento geológico profundo de residuos radiactivos (AGP) y las nanopartículas sintéticas en creciente influjo en el medio ambiente.

### I.6.1 Los coloides en el marco del almacenamiento geológico profundo (AGP) de residuos radiactivos.

El almacenamiento geológico profundo, AGP, es la opción más considerada internacionalmente (ej. Hoth et al., 2007; Nagra, 2002; OECD, 2006) para el destino final de los residuos radiactivos de alta actividad.

El concepto del AGP se basa en un sistema multibarrera que envuelve al residuo, mayoritariamente formado por el combustible gastado de las centrales nucleares. Una pastilla de combustible gastado está compuesta en su mayoría por  $UO_2$ , pero también por productos de activación, fisión y decaimiento (ej.  $^{137}Cs$ ,  $^{90}Sr$ ,  $^{241}Am$ ,  $^{240}Pu$ ,  $^{237}Np$ , etc.), cuya contribución al contenido radiactivo va cambiando con el tiempo.



**Figura I.7.** Sistema multibarrera en el concepto de Almacenamiento Geológico Profundo (AGP) de residuos radiactivos de alta actividad (modificado de Wersin et al., 2011).

El sistema multibarrera incluye distintas barreras de ingeniería como se ilustra en la **Figura I.7**: (1) la barrera que constituye el propio residuo vitrificado con la cubierta metálica (2) la cápsula metálica (3) la barrera de arcilla compactada de tipo bentonita y (4) la última barrera que constituye la formación geológica en la que se encuentra el almacenamiento. Para hospedar este tipo de almacenamientos, se consideran más viables las formaciones salinas, graníticas o arcillosas.

Estas instalaciones tienen como objetivo garantizar el aislamiento de los radionucleidos en un periodo de miles o incluso millones de años. Por ello, en este caso es de importancia crucial el análisis de riesgos y la implementación de modelos predictivos de migración de los radionucleidos.

La migración de radionucleidos en el marco del AGP ha sido ampliamente evaluada de manera interdisciplinaria (desde la geología, ingeniería, química, hidro-geoquímica y física). En los últimos años, numerosos estudios se han centrado en la esclarecer la relevancia de los coloides que puedan formarse a partir del propio residuo, a partir de las barreras de ingeniería (interfaz cápsula metálica-barrera de bentonita compactada) y en la roca almacén (ej.: Missana et al., 2011; Alonso et al., 2003a; Alonso et al., 2002; Alonso et al., 2003b; Bates et al., 1992; Geckeis et al., 1998; Grindrod, 1993; Hauser et al., 2003; Honeyman, 2001; Huertas et al., 2000; Ibaraki y Sudicky, 1995a, b; James y Chrysikopoulos, 1999; Möri et al., 2003).

Sin embargo, todavía existen grandes incertidumbres asociadas al papel de los coloides como agentes transportadores de radionucleidos. Por ello, son necesarios nuevos datos experimentales sobre los que sustentar modelos de predicción incluyendo los coloides como factor de transporte.

En el marco del AGP, los coloides de arcilla son especialmente relevantes, ya que pueden generarse a partir de la barrera de bentonita compactada o de las formaciones arcillosas, que son propuestas para actuar como roca almacén (Hoth et al., 2007; NAGRA, 2002; OECD, 2006).

### **I.6.2 Las nanopartículas sintéticas en creciente influjo en el medio ambiente.**

El gran desarrollo de la nanotecnología en los últimos años ha aumentado enormemente las aplicaciones de las nanopartículas en campos como la medicina, la ciencia de materiales y las nuevas tecnologías.

Por ello, cada vez es mayor el número de productos en el mercado que contienen nanopartículas sintéticas o bien han precisado de ellas en el proceso de producción (Akerman et al., 2002; Harris et al., 2006; Ngo et al., 2008; Schmid y Riediker, 2008), como por ejemplo cosméticos, pinturas, catalizadores, semiconductores, microelectrónica, fármacos, etc.

Al menos 44 elementos de la tabla periódica se pueden encontrar en forma de nanopartículas sintéticas (ETC-Group, 2003). Entre ellas, las nanopartículas metálicas (óxidos de titanio, hierro, zinc, aluminio, sílice y plata) son las más utilizadas (Fent, 2010).

Debido su creciente aplicación, es previsible que cantidades considerables de nanopartículas sintéticas entren en el medio ambiente durante su producción, distribución, uso o almacenamiento (Baumann, 2010; Kaegi et al., 2008; Khanna et al., 2008; Shatkin, 2008).

Existen numerosos estudios que indican que las nanopartículas sintéticas pueden tener efectos nocivos en los ecosistemas y en la salud humana. La toxicidad intrínseca a las nanopartículas está relacionada con su capacidad de alojarse en los tejidos vivos debido a su pequeño tamaño e inducir la producción de radicales libres causando daño celular (Biswas y Wu, 2005; Cai et al., 1992; Colvin, 2003; Chow et al., 2005; Hardman, 2006; Kreyling et al., 2006; Long et al., 2006; Nel et al., 2006; Oberdorster, 2004; Rahman et al., 2002; Sayes et al., 2005).

Sin embargo, se conoce muy poco acerca de cómo puedan comportarse en el medio ambiente, lo que contrasta con el inmenso avance que se ha experimentado en los últimos años en todo lo relacionado con sus aplicaciones en la industria (Ngo et al., 2008).

Apenas hay estudios acerca del transporte, distribución o acumulación de las nanopartículas sintéticas en el medio y de su papel como potenciales vehículos de otros contaminantes adsorbidos en su superficie (Kaplan et al., 1993; Karathanasis, 2010; Ouyang et al., 1996). La modificación de las características superficiales en las nanopartículas sintéticas afecta a su reactividad y propiedades (Baumann, 2010; Pelley y Tufenkji, 2008; Saleh et al., 2008). Muchas veces, las modificaciones están orientadas a aumentar su estabilidad en suspensión para sus aplicaciones finales, lo que puede incrementar al mismo tiempo su capacidad de migrar en el medio ambiente y su poder contaminante. También, precisamente debido a estas modificaciones de síntesis, el conocimiento existente en cuanto a comportamiento de coloides naturales en el medio ambiente puede no ser extrapolable en su totalidad a las nanopartículas sintéticas (Khanna et al., 2008).

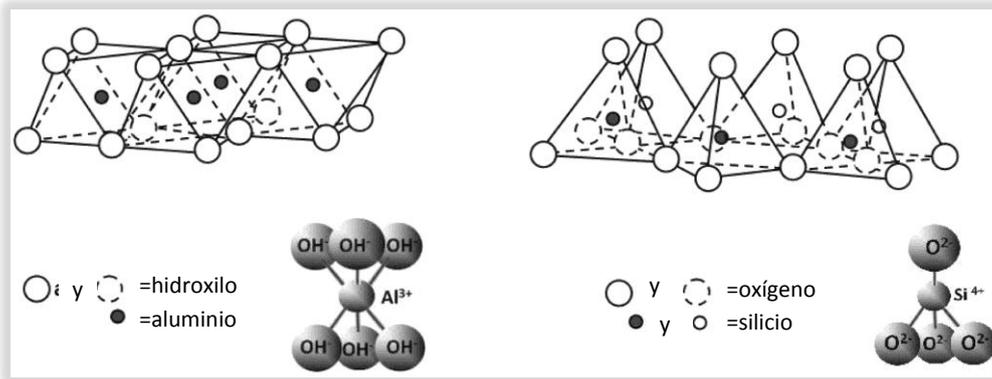
Diversas organizaciones e instituciones de distintos países, a través de informes de carácter oficial, reconocen que existen grandes incertidumbres acerca del riesgo ambiental y para la salud asociado al amplio uso de las nanopartículas sintéticas (Balbus et al., 2007; CoT, 2011; Epa, 2007; Fernandes et al., 2012; Warheit et al., 2007). Por ello, se remarca que, además de un avance en el estudio de su toxicidad, también son necesarios nuevos estudios dirigidos a la comprensión de la entrada, transporte y transformación de las nanopartículas en el medio ambiente.

## **I.7 Coloides estudiados**

En este trabajo se han estudiado coloides de distintos minerales de arcilla: ilita, caolinita y montmorillonita, representativos de coloides de origen natural y de gran importancia en el marco del AGP. Además se han estudiado las nanopartículas de dióxido de titanio que son representativas de las nanopartículas sintéticas.

### **I.7.1 Arcillas**

Las arcillas están presentes de manera natural en la gran mayoría de escenarios geológicos. Además, son materiales utilizados como barreras en sistemas de almacenamiento de residuos, tanto convencionales como radioactivos, así como en zonas contaminadas para evitar la dispersión de contaminantes. Esto es debido a su alta impermeabilidad, plasticidad y capacidad de adsorción de una gran parte de elementos contaminantes.

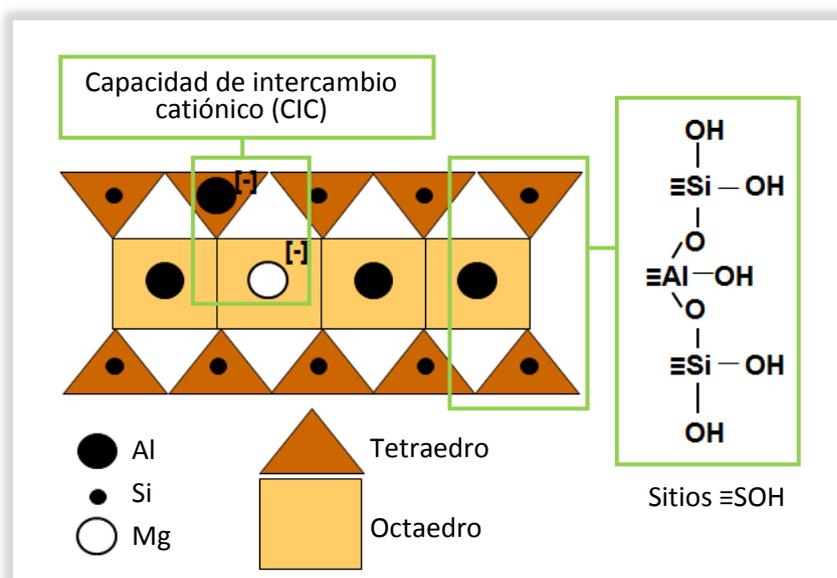


**Figura I.8.** Estructura de láminas de minerales de la arcilla: láminas octaédricas de  $\text{Al}^{3+}$  (izda.) y de láminas tetraédricas de  $\text{Si}^{4+}$  (drcha.) (Calabi-Floody et al., 2009).

Por otro lado, las arcillas tienen por lo general una capacidad alta de generar coloides, lo que, unido a su gran capacidad de adsorción, hace que puedan constituir una vía coloidal de migración importante (Ryan y Elimelech, 1996; Tadros, 1986).

Los minerales de la arcilla están formados por una sucesión de unidades estructurales, compuestas por láminas de  $\text{Si}^{4+}$  tetracoordinado con  $\text{O}^{2-}$  u  $\text{OH}^-$  (láminas tetraédricas -T-) y láminas de  $\text{Al}^{3+}$  hexacoordinado con  $\text{O}^{2-}$  u  $\text{OH}^-$  (láminas octaédricas -O-), como se representa en la **Figura I.8**. Las sustituciones isomórficas en la red cristalina ( $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Mg}^{2+}$  o  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$ ) confieren a las láminas de arcilla una carga permanente negativa.

El espacio entre unidades estructurales se denomina espacio interlamilar. Este espacio puede estar ocupado por cationes adsorbidos o fijados por la carga permanente de la arcilla, y/o por moléculas de agua. Estos cationes pueden ser intercambiados por otros presentes en el medio, lo que constituye la capacidad de cambio catiónico (*CIC*) de las arcillas. Dentro de la CIC total, se pueden distinguir distintos tipos de *sitios de intercambio* en función de su reactividad y de la accesibilidad de los cationes en solución a los mismos. Por ejemplo, en illita,



**Figura I.9.** Esquema de tipos de carga en arcillas en función su origen (ejemplo de arcilla tipo 2:1).

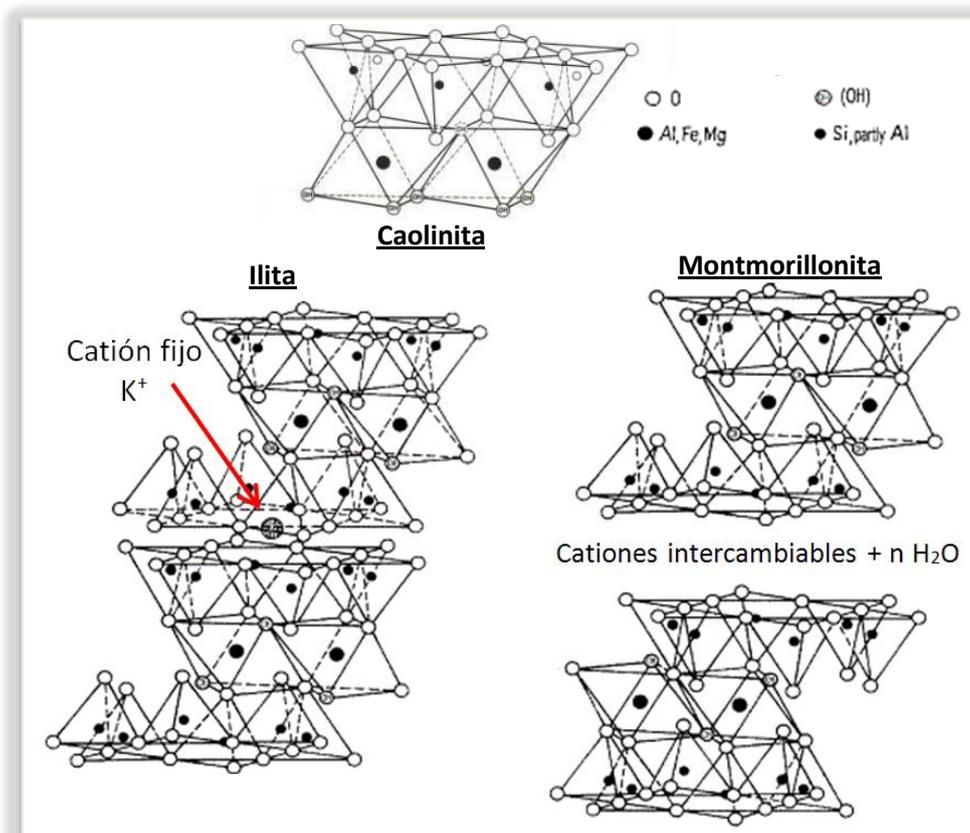
los sitios de intercambio localizados en el espacio interlaminar más próximo a los bordes erosionados de las láminas presentan una afinidad muy alta por algunos cationes (como Cs ó K) en relación al resto de sitios de intercambio. Estos sitios se denominan en la literatura “frayed edges sites”, *FES*.

Además de los sitios de intercambio, otra parte de la carga de las arcillas proviene de los grupos hidroxilo que se encuentran en los bordes de las láminas de las arcillas: sitios  $\equiv\text{SOH}$  (donde el término *S* representa el elemento de la superficie al que se enlaza el grupo hidroxilo y “ $\equiv$ ” representa la superficie). Los sitios  $\equiv\text{SOH}$  son en su mayoría grupos silanol ( $\equiv\text{SiOH}$ ) y grupos aluminol ( $\equiv\text{AlOH}$ ).

La carga proveniente de los sitios  $\equiv\text{SOH}$  es dependiente del pH y puede ser positiva o negativa. Aun así, la carga estructural neta de la arcillas (carga permanente negativa + carga variable, **Figura I.9**) suele ser negativa en la gran mayoría de condiciones del medio.

La caolinita, la illita y la montmorillonita son tres tipos de arcillas que son componentes mayoritarios de las rocas arcillosas, y presentan distintas características asociadas a su diferente estructura. Las tres son estudiadas en este trabajo.

1. *La caolinita* está compuesta por una sucesión de unidades estructurales formadas por una capa octaédrica y una capa tetraédrica (arcilla de tipo 1:1, T:O) (**Figura I.10**). La caolinita presenta baja CIC en comparación con illitas o esmectitas, ya que el defecto de carga debido a



**Figura I.10.** Diagrama de estructura de caolinita (arriba), illita (izquierda) y montmorillonita (derecha) (Pusch, 1999; Grim, 1953).

sustituciones isomórficas en su estructura cristalina es muy escaso.

2. *La illita* es una arcilla de tipo 2:1 (T:O:T), es decir, está formada por una sucesión de unidades estructurales formadas por una lámina tetraédrica de  $\text{Si}^{4+}$  entre dos láminas octaédricas de  $\text{Al}^{3+}$  (**Figura I.10**). El exceso de carga está localizado de tal manera que permite la fijación de cationes  $\text{K}^+$  que se encuentran ocupando el espacio interlaminar en condiciones naturales. Los cationes  $\text{K}^+$  no son fácilmente intercambiables impidiendo la expansión de la illita y haciendo que su CIC no sea tan elevada como la de la montmorillonita.

3. *La montmorillonita* es una arcilla de tipo 2:1 (T:O:T) con espacio interlaminar expandible, en función de los cationes que lo ocupan y de su grado de hidratación. Su estructura se representa esquemáticamente en la **Figura I.10**. Cuando el espacio interlaminar está ocupado por cationes  $\text{Ca}^{2+}$  o  $\text{Mg}^{2+}$ , las capas T:O:T suelen estar separadas por dos moléculas de agua. Sin embargo, cuando  $\text{Na}^+$  es el principal catión interlaminar, pueden entrar grandes cantidades de agua entre las capas produciendo el hinchamiento de la arcilla.

### I.7.2 Nanopartículas de $\text{TiO}_2$

Las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  son las producidas en mayor cantidad en la industria de las nanopartículas sintéticas (Aitken et al., 2006). Son utilizadas en pinturas, pigmentos blancos, cosméticos, productos para la piel, medicina, alimentación o cerámicas. Además es uno de los semiconductores catalíticos más ampliamente utilizados (Jordan et al., 2011).

Debido a su producción a gran escala y a su uso generalizado, se espera que las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  acaben entrando de un modo u otro en el medio ambiente. Sin embargo, el conocimiento acerca del comportamiento del nano- $\text{TiO}_2$  en el medio es muy escaso. Estudios recientes ya indican que las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , en entornos distintos para los que fueron diseñadas, pueden tener efectos tóxicos en los seres vivos y en el ser humano (Adams et al., 2006; Cherchi y Z., 2010; Yazdi et al., 2010) asociados a su gran movilidad en el organismo y a la formación de radicales libres causando daño celular.

Por ello, las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  podrían constituir un contaminante en sí mismas. Además, diversos autores sugieren que podrían actuar como vehículo de otros contaminantes adsorbidos en su superficie, facilitando su distribución en el medio ambiente así como su entrada en los organismos vivos (Amrhein et al., 1993; Honeyman, 1999; Masciangioli y Zhang, 2003; Sun et al., 2007).

Por otro lado, el  $\text{TiO}_2$  es un óxido representativo de una gran variedad de óxidos nanoparticulados. Esto se debe a que su carga es nula a un pH cercano a la neutralidad, adquiriendo carga positiva a pH ácido y carga negativa a pH básico, debido a los grupos hidroxilo de superficie (sitios  $\equiv\text{TiOH}$ ). Esto permite explorar un intervalo de carga superficial relevante para la mayoría de coloides y nanopartículas en condiciones naturales. Además, el  $\text{TiO}_2$  suele considerarse como fase modelo en estudios de adsorción y de estabilidad debido a que es un óxido poco soluble en un amplio intervalo de pH y cuya estructura y propiedades de superficie han sido ampliamente caracterizadas (Jakobsson y Albinsson, 1998; Lefevre et al., 2008; Muller et al., 2009).

## I.8 Adsorbatos estudiados

Como posibles contaminantes, se han estudiado los siguientes elementos: Cs, Ga, Np y Se. Estos elementos presentan distintas características físico-químicas y se adsorben en los sólidos de forma muy diversa.

### I.8.1 Cesio

El cesio (Cs) es un elemento que ha sido ampliamente estudiado en el ámbito de la gestión de residuos radioactivos y en ciencias del medio ambiente. Esto se debe a varios motivos. Por un lado, el Cs es un componente mayoritario del combustible nuclear gastado y, por ello, uno de los elementos más abundantes en el inventario global de residuos radioactivos (IAEA, 2008). Su radioisótopo  $^{135}\text{Cs}$  presenta una vida media extremadamente alta ( $t_{1/2} = 2.3 \cdot 10^6$  años) siendo de gran relevancia en cuestiones de seguridad en el almacenamiento (Choppin y Rydberg, 1980). Por otro lado, el radioisótopo  $^{137}\text{Cs}$  ( $t_{1/2} = 30.2$  años) ha sido introducido en suelos y aguas subterráneas durante las últimas cinco décadas como resultado de accidentes nucleares y ensayos de armamento atómico (IAEA, 2008). Recientemente, el isótopo  $^{137}\text{Cs}$  fue el principal radionucleido (junto con  $^{131}\text{I}$ ) liberado al aire y por lixiviación en el accidente nuclear de Fukushima (Japanese-Government, 2011). En España, se ha introducido accidentalmente en las marismas de Huelva a raíz de la fusión de una fuente radiactiva de  $^{137}\text{Cs}$  en la empresa Acerinox (C.S.N., 2006).

El Cs es altamente soluble, por lo que puede migrar con facilidad hacia la biosfera. Debido a su similitud con el potasio, es un elemento fácilmente asimilable por organismos vivos (Staunton y Roubaud, 1997).

El comportamiento del Cs en sistemas naturales depende en gran parte de su reparto entre la fase acuosa y la fase sólida inmóvil. El Cs está presente en la gran mayoría de los casos como la especie  $\text{Cs}^+$ , cuya adsorción en minerales suele implicar un proceso de intercambio catiónico (Cornell, 1993). Específicamente, los minerales micáceos como la illita suelen dominar la adsorción de Cs cuando están presentes en el sistema (Bradbury y Baeyens, 2000; Komarneni, 1979; Sawhney, 1970, 1972).

### I.8.2 Galio

El galio (Ga) está presente en los materiales geológicos en baja concentración. Debido a ello y a su baja solubilidad, la concentración de Ga en aguas suele ser muy baja (Bayulken et al., 2011). Por otro lado, el Ga presenta una fuerte tendencia a la hidrólisis, lo que se relaciona con una fuerte adsorción en óxidos y arcillas (Balistreri et al., 1981; Bradbury y Baeyens, 2005; Hachiya et al., 1984; James y Healy, 1972; Righetto et al., 1991).

Por su baja solubilidad y su alto potencial para ser adsorbido, los coloides podrían jugar un papel determinante en su migración.

La concentración de Ga en el medio ambiente podría aumentar por acción antrópica dado su amplio uso en la industria, principalmente en semiconductores y tecnología LED, y en medicina nuclear (Collery et al., 2002; Gasparini et al., 1998; Lee et al., 1998). El incremento de los niveles de Ga podría conllevar riesgos para el medio ambiente y para la salud (Edelman,

1990; Kuroda et al., 1991; Lin y Hwang, 1998). Sin embargo, en la actualidad no existen estándares de calidad de aguas respecto al Ga, y el conocimiento de su comportamiento en el medio ambiente es muy escaso.

### I.8.3 Neptunio

El Neptunio es un elemento del grupo de los actínidos de gran importancia en la evaluación de la seguridad del almacenamiento de residuos radioactivos, especialmente a largo plazo (Wescott et al., 1995; Wilson et al., 1994). Esto es debido a que el combustible gastado se va enriqueciendo con el paso del tiempo en el radioisótopo  $^{237}\text{Np}$ , que posee una vida media muy larga ( $t_{1/2} = 2.1 \times 10^6$  años). A largo plazo (10000 años),  $^{237}\text{Np}$  llega a ser el mayor contribuidor radiactivo en un almacenamiento de residuos radiactivos de alta actividad (Kaszuba y Runde, 1999).

Además, el radioisótopo  $^{237}\text{Np}$  ha sido introducido en el medio ambiente como consecuencia de la producción y el ensayo de armas nucleares. Todavía existen en la actualidad zonas contaminadas por  $^{237}\text{Np}$  como *Hanford Reservation* o *Nevada National Security Site* (EEUU) (Cantrell, 2009; Felmy et al., 2010; Smith et al., 2003).

El Neptunio puede existir en los estados de oxidación entre IIII-VIII. Los estados de oxidación habituales en condiciones ambientales son Np(V) y Np(IV) (Yoshida et al., 2006). El estado Np(IV) se da en condiciones anóxicas y en presencia de Fe (Hakanen y Lindberg, 1993; Sabodina et al., 2006). En condiciones óxicas, el Np(V) es el estado predominante. Concretamente, el catión pentavalente  $\text{Np}^{\text{V}}\text{O}_2^+$  domina la especiación acuosa en un amplio rango de condiciones ambientales, y presenta baja tendencia a hidrolizarse, precipitar o adsorberse en gran variedad de minerales y rocas (Choppin, 2006; Kaszuba y Runde, 1999; Lieser y Mühlenweg, 1988; Thompson, 1982; Triay et al., 1993). Por ello, es una especie de alta movilidad ambiental.

Dada su relevancia a largo plazo, el estudio de la interacción de Np con las fases sólidas y coloides es de especial interés. Además, a través del estudio de la adsorción de Np(V), se puede obtener información acerca del comportamiento de otro actínido pentavalente, el Pu(V), que es inestable frente a la reducción y desprotonación y, por lo tanto, difícil de estudiar experimentalmente (Turner et al., 1998; Zavarin et al., 2012).

### I.8.4 Selenio

El selenio (Se) está presente en aguas y suelos de manera natural. Sin embargo, el umbral de concentración de Se entre su esencialidad y toxicidad es muy estrecho. El Se es liberado al medio ambiente principalmente como resultado del uso de combustibles fósiles y de su amplia aplicación en la agricultura y en la industria electrónica y del vidrio, causando un serio problema de contaminación. Además, el radioisótopo  $^{79}\text{Se}$  es componente de los residuos nucleares de alta actividad y, debido a su larga vida media ( $t_{1/2} = 1.1 \cdot 10^6$  years), es un elemento relevante para la seguridad del almacenamiento de residuos radiactivos (Magill et al., 2006).

El Se puede existir en cuatro estados de oxidación: seleniuro ( $\text{H}_2\text{Se}^{\text{II}}$ ), selenio elemental ( $\text{Se}^0$ ), selenito ( $\text{Se}^{\text{IV}}\text{O}_3^{2-}$ ) y selenato ( $\text{Se}^{\text{VI}}\text{O}_4^{2-}$ ). Las especies inorgánicas de selenio que se encuentran en suelos aireados y en condiciones normales de pH son  $\text{HSeO}_3^-$ ,  $\text{SeO}_3^{2-}$  y  $\text{SeO}_4^{2-}$ .

(Anderson y Benjamin, 1990). Estas especies son también las más comunes en suelos y aguas contaminadas (Iaea, 2007).

Diversos estudios de adsorción de selenio en óxidos (Balistreri y Chao, 1987), arcillas (Bar-Yoseph y Meek, 1987) y suelos (Gissel-Nielsen et al., 1984; Rosenfeld y Beath, 1964) indican que el Se(IV) es adsorbido en mayor medida que el Se(VI). Por tanto, el Se(IV) será, en principio, más relevante en la migración de selenio facilitado por coloides, por lo que es estudiado en este trabajo.

## I.9 Objetivos y organización de la memoria

El objetivo general de este trabajo es aportar nuevos conocimientos acerca del papel que juegan los coloides en la migración de contaminantes, mediante el análisis de distintos casos de estudio de pares “contaminante-coloides”. Se consideran los coloides y contaminantes descritos en los apartados previos, haciendo especial hincapié en los mecanismos de interacción coloides-coloides y coloides-contaminante.

La comprensión de estos procesos se aplica en el marco de la prevención de la migración en el almacenamiento geológico de residuos radiactivos y en el marco de la entrada de las nanopartículas sintéticas en el medio ambiente.

Dentro de ese marco, este trabajo se focaliza en el estudio de: (1) la estabilidad de los coloides en suspensión y (2) la adsorción del contaminante en los coloides, siendo ambos requisitos imprescindibles para que los coloides constituyan una vía relevante para el transporte del contaminante en un escenario determinado. Además, se estudia el posible efecto de la adsorción en la estabilidad de los coloides, que no ha sido tenido en cuenta en estudios previos de migración de coloides.

El estudio de la adsorción se aborda experimentalmente y con el desarrollo de modelos basados en los resultados experimentales.

La memoria de la tesis se organiza de la siguiente forma:

En el **Capítulo II** se describen los materiales (coloides y elementos utilizados como adsorbatos); la metodología experimental; y las bases teóricas y procedimientos seguidos para la modelización de la adsorción.

En el **Capítulo III** se estudia la estabilidad de los coloides de ilita, a través del análisis de su carga superficial, tamaño, cinética de agregación, así como de la desagregación de los coloides.

En el **Capítulo IV** se analiza la adsorción de Cs en coloides de ilita, haciendo especial hincapié en el efecto del electrolito en la accesibilidad del Cs a los sitios de adsorción. Se desarrolla un modelo capaz de explicar la adsorción de Cs en un amplio intervalo de condiciones ambientales.

En el **Capítulo V** se analiza la adsorción de Cs en caolinita y posteriormente en sistemas coloidales mixtos de ilita, caolinita y montmorillonita, en los que se aplican los modelos individuales desarrollados.

En el **Capítulo VI** se estudia experimentalmente la adsorción de Ga(III) en montmorillonita e ilita y se desarrolla un modelo de adsorción.

En el **Capítulo VII** se analiza la adsorción de Np(V) por medio del mecanismo de intercambio catiónico en coloides de montmorillonita.

En el **Capítulo VIII** se estudia la estabilidad de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, a través del análisis de su carga superficial, tamaño y cinética de agregación.

En el **Capítulo IX** se analiza el transporte de Se facilitado por nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, a través del estudio experimental de la adsorción de Se(IV) en las nanopartículas y su modelización. Además se analiza el efecto de la adsorción de Se en la agregación de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub>.

En el **Capítulo X** se recogen las conclusiones principales.

En los **Capítulos del III al VI**, se tratan coloides de arcilla. En los **Capítulos VIII y IX**, se tratan nanopartículas sintéticas de TiO<sub>2</sub>.

## I.10 Referencias

- Adams, L.K., Lyon, D.Y. y Alvarez, P.J., 2006. Comparative eco-toxicity of nanoscale TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, and ZnO water suspensions. *Water Res.* 40, 3527-3532.
- Aitken, R.J., Chaudhry, M.Q., Boxall, A.B.A. y Hull, M., 2006. Manufacture and use of nanomaterials: current status in the UK and global trends. *Occup. Med.* 56, 300-306.
- Akerman, M.E., Chan, W.C., Laakkonen, P., Bhatia, S.N. y Ruoslahti, E., 2002. Nanocrystal targeting in vivo. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 99, 12617-12621.
- Alonso, U., Missana, T., Patelli, A., Ravagnan, J. y Rigato, V., 2003a. RBS and  $\mu$ PIXE analysis of uranium diffusion from bentonite to the rock matrix in a deep geological waste repository. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* 207, 195-204.
- Alonso, U., Missana, T., Patelli, A., Rigato, V. y Ravagnan, J., 2002. Size effects on colloids diffusion in granite micro fractures. *Geochim. Cosmochim. Acta* 66, A15-A15.
- Alonso, U., Missana, T., Patelli, A., Rigato, V. y Rivas, P., 2003b. Study of the contaminant transport into granite microfractures using nuclear ion beam techniques. *J. Contam. Hydrol.* 61, 95-105.
- Amrhein, C., Mosher, P.A. y Strong, J.E., 1993. Colloid-Assisted Transport of Trace Metals in Roadside Soils Receiving Deicing Salts. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 57, 1212-1217.
- Anderson, P.R. y Benjamin, M.M., 1990. Modeling adsorption in aluminum-iron binary oxide suspensions. *Environ. Sci. Technol.* 24, 1586-1592.
- Backhus, D.A., 1990. *Colloids in Groundwater: Laboratory and Field Studies of Their Influence on Hydrophobic Organic Contaminants*, Cambridge, MA.
- Balbus, J., Maynard, A.D., Colvin, V.L., Castranova, V., Daston, G.P., Denison, R.A., Dreher, K.L., Goering, P.L., Goldberg, A.M., Kulinowski, K.M., Monteiro-Riviere, N.A., Oberdörster,

- G., Omenn, G.S., Pinkerton, G.E., Ramos, K.S., Rest, K.M., Sass, J.B., Silbergeld, E.K. y Wong, B.A., 2007. Hazard Assessment for Nanoparticles-Report from an Interdisciplinary Workshop. *Environ. Health Perspect.* 115, 1654.
- Balistreri, L., Brewer, P.G. y Murray, J.W., 1981. Scavenging residence times of trace metals and surface chemistry of sinking particles in the deep ocean. *Deep-Sea Res., Part A* 28, 101-121.
- Balistreri, L.S. y Chao, T.T., 1987. Selenium adsorption by goethite. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 51, 1145-1151.
- Bar-Yoseph, B. y Meek, D., 1987. Selenium sorption by kaolinite and montmorillonite. *Soil Sci.* 144, 11-19.
- Bates, J.K., Bradley, J.P., Teetsov, A., Bradley, C.R. y ten Brink, M.B., 1992. Colloid Formation During Waste Form Reaction: Implications for Nuclear Waste Disposal. *Science* 256, 649-651.
- Baumann, T., 2010. Nanoparticles in Groundwater-Occurrence and Applications, in: Frimmel, F.H., Niessner, R. (Eds.), *Nanoparticles in the Water Cycle*. Springer, Verlag-Berlin-Heidelberg.
- Baumann, T., Fruhstorfer, P., Klein, T. y Niessner, R., 2006. Colloid and heavy metal transport at landfill sites in direct contact with groundwater. *Water Res.* 40, 2776-2786.
- Bayulken, S., Bascetin, E., Guclu, K. y Apak, R., 2011. Investigation and Modeling of Cesium(I) Adsorption by Turkish Clays: Bentonite, Zeolite, Sepiolite, and Kaolinite. *Environ. Prog. Sustainable Energy* 30, 70-80.
- Biswas, P. y Wu, C.Y., 2005. Nanoparticles and the environment. *J. Air Waste Manag. Assoc.* 55, 708-746.
- Bradbury, M.H. y Baeyens, B., 2000. A generalised sorption model for the concentration dependent uptake of caesium by argillaceous rocks. *J. Contam. Hydrol.* 42, 141-163.
- Bradbury, M.H. y Baeyens, B., 2005. Modelling the sorption of Mn(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), Eu(III), Am(III), Sn(IV), Th(IV), Np(V) and U(VI) on montmorillonite: Linear free energy relationships and estimates of surface binding constants for some selected heavy metals and actinides. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 875-892.
- Buddemeier, R.W. y Hunt, J.R., 1988. Transport of colloidal contaminants in groundwater: radionuclide migration at the Nevada test site. *Appl. Geochem.* 3, 535-548.
- C.S.N., 2006. Informe respuesta a la pregunta formulada por D. Juan Antonio López de Uralde, representante de la asociación Greenpeace sobre el accidente de Acerinox de 1998. CSN/IEV/AEIR/CR-9/0711/06 Consejo de Seguridad Nuclear.
- Cai, R.X., Kubota, Y., Shuin, T., Sakai, H., Hashimoto, K. y Fujishima, A., 1992. Induction of cytotoxicity by photoexcited TiO<sub>2</sub> particles. *Cancer Res* 52, 2346-2348.
- Calabi-Floody, M., Theng, B.K.G., Reyes, P. y Mora, M.L., 2009. Natural nanoclays: applications and future trends-a Chilean perspective. *Clay Miner.* 44, 161-176.
- Cantrell, K.J., 2009. Transuranic Contamination in Sediment and Groundwater at the U.S. DOE Hanford Site (PNNL-18640). Pacific Northwest National Laboratory, Richland, WA.
- Colvin, V.L., 2003. The potential environmental impact of engineered nanomaterials. *Nat Biotechnol* 21, 1166-1170.
- Collery, P., Keppler, B., Madoulet, C. y Desoize, B., 2002. Gallium in cancer treatment. *Crit. Rev. Oncol. Hematol.* 42, 283-296.

- Cornell, R.M., 1993. Adsorption of cesium on minerals: a review. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*-Artic. 171, 483-500.
- CoT, 2011. National Nanotechnology Initiative. Environmental Health and Safety Research Strategy. National Science and Technology Council Committee on Technology (CoT), USA.
- Champ, D.R., Merritt, W.F. y Young, J.L., 1981. Potential for the Rapid Transport of Plutonium In Groundwater as Demonstrated By Core Column Studies. *MRS Online Proceedings Library* 11,
- Cherchi, C. y Z., G.A., 2010. Impact of Titanium Dioxide Nanomaterials on Nitrogen Fixation Rate and Intracellular Nitrogen Storage in *Anabaena variabilis*. *Environ. Sci. Technol.* 44, 8302-8307.
- Choppin, G.R., 2006. Actinide speciation in aquatic systems. *Mar. Chem.* 99, 83-92.
- Choppin, G.R. y Rydberg, J., 1980. Treatment of spent nuclear fuel, *Nuclear Chemistry, Theory and Applications*. Pergamon, Oxford.
- Chow, J.C., Biswas, P., Eatough, D., McDade, C., Mueller, P., Overcamp, T., Watson, J., Wu, C.Y. y Comm, C.R., 2005. Nanoparticles and the environment-introduction. *J Air Waste Manage Assoc* 55, 706-707.
- Christian, P., Von der Kammer, F., Baalousha, M. y Hofmann, T., 2008. Nanoparticles: structure, properties, preparation and behaviour in environmental media. *Ecotoxicology* 17, 326-43.
- De Smedt, F., 1986. Simulation of ion transport in porous media, in: Rondia, D. (Ed.), *Belgian Research on Metal Cycling in the Environment*. Scope Committee, Brussels, Belgium, pp. 253-266.
- Degueldre, C., Baeyens, B., Goerlich, W., Riga, J., Verbsit, J. y Stadelmann, P., 1989. Colloids in water from a subsurface fracture in granitic trock, Grimsel Test Site, Switzerland. *Geochim. Cosmochim. Acta* 53, 603-610.
- Degueldre, C. y Benedicto, A., 2012. Colloid generation during water flow transients. *Appl. Geochem.* 27, 1220-1225.
- Degueldre, C., Pfeiffer, H.R., Alexander, W., Wernli, B. y Bruetsch, R., 1996. Colloid properties in granitic groundwater systems. I: Sampling and characterization. *Appl. Geochem.* 11, 677-695.
- Edelman, P., 1990. Environmental and workplace contamination in the semiconductor industry: implications for future health of the workforce and community. *Environ. Health Perspect.* 86, 291-295.
- Eichholz, G.G., Wahlig, B.G., Powell, G.F. y Craft, T.F., 1982. Subsurface migration of radioactive waste materials by particulate transport. *Nucl. Technol.* 58, 511-520.
- EPA, 2007. Nanotechnology White Paper, EPA 100/B-07/001. U.S. Environmental Protection Agency, Science Policy Council, Washington DC.
- ETC-Group, 2003. No small matter II: The case for a global moratorium. *Occasional Paper Series* 7,
- Felmy, A.R., Cantrell, K.J. y Conradson, S.D., 2010. Plutonium contamination issues in Hanford soils and sediments: Discharges from the Z-Plant (PFP) complex. *Phys. Chem. Earth* 35, 292-297.
- Fent, K., 2010. Ecotoxicology of Engineered Nanoparticles, in: Frimmel, F.H., Niessner, R. (Eds.), *Nanoparticles in the Water Cycle*. Springer, Verlag-Berlin-Heidelberg.

- Fernandes, T.F., Nowack, B., Baun, A., van de Meent, D., Peijnenburg, W., van den Brink, N., Handy, R., Stone, V. y Cassee, F., 2012. Final Report on the Hazards and Fate of Nanomaterials in the Environment. The European Network on the Health and Environmental Impact of Nanomaterials (NanoImpactNet), Lausanne, Switzerland.
- Frimmel, F.H. y Delay, M., 2010. Introducing the "Nano-word", in: Frimmel, F.H., Niessner, R. (Eds.), Nanoparticles in the Water Cycle. Springer, Verlag-Berlin-Heidelberg.
- Gasparini, M., Bombardieri, E., Castellani, M., Tondini, C., Maffioli, L., Devizzi, L. y Gerundini, P., 1998. Gallium-67 scintigraphy evaluation of therapy in non-Hodgkin's lymphoma. *J. Nucl. Med.* 39, 1586-1590.
- Geckeis, H., Grambow, B., Loida, A., Luckscheiter, B., Smailos, E. y Quinones, J., 1998. Formation and stability of colloids under simulated near field conditions. *Radiochim. Acta* 82, 123-128.
- Gissel-Nielsen, G., Gupta, U.C., Lamand, M. y Westermarck, T., 1984. Selenium in Soils and Plants and its Importance in Livestock and Human Nutrition, *Advances in Agronomy*. Academic Press, pp. 397-460.
- Grim, R.E., 1953. Clay mineralogy, McGraw-Hill.
- Grindrod, P., 1993. The impact of colloids on the migration and dispersal of radionuclides within fractured rock. *J. Contam. Hydrol.* 13, 167-181.
- Hachiya, K., Sasaki, M., Saruta, Y., Mikami, N. y Yasunaga, T., 1984. Static and kinetic-studies of adsorption desorption of metal-ions on a gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> surface. 1. Static study of adsorption desorption. *J. Phys. Chem.* 88, 23-27.
- Hakanen, M. y Lindberg, A., 1993. Sorption of neptunium under oxidizing and reduction groundwater conditions. *Radiochim. Acta* 52/53, 147-151.
- Hardman, R., 2006. A toxicologic review of quantum dots: toxicity depends on physicochemical and environmental factors. *Environ Health Perspect* 114, 165–172.
- Harris, T.J., von Maltzahn, G., Derfus, A.M., Ruoslahti, E. y Bhatia, S.N., 2006. Proteolytic actuation of nanoparticle self-assembly. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 45, 3161-3165.
- Hauser, W., Götz, R., Geckeis, H. y Kienzler, B., 2003. In-situ colloid detection in granite groundwater along the Äspö hard rock laboratory access tunnel, in: Laaksoharju, M. (Ed.), Äspö hard rock laboratory: Status report of the colloid investigation conducted at the Äspö HRL during the years 2000-2003. Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co. (SKB).
- Hering, J.G., 1995. Implications of complexation, sorption and dissolution kinetics for metal transport in soils, in: Allen, H.E., Huang, C.P., Bailey, G.W., Bowers, A.R. (Eds.), *Metal Speciation and Contamination of Soil*. Lewis Publishers, Boca Raton.
- Hiemenz, P.C. y Rajagopalan, R., 1997. Principles of Colloid and Surface Chemistry, Marcel Dekker, Inc., New York.
- Honeyman, B.D., 1999. Colloid culprits in contamination. *Nature* 397, 23-24.
- Honeyman, B.D., 2001. The Role of Colloids in Radionuclide Retention by and Transport Through Geological Media, Workshop on Radionuclide Retention in Geological Media. Geotrap Project. Nuclear Energy Agency, OECD, Sweden.
- Hoth, P., Wirth, H., Reinhold, K., Bräuer, V., Krull, P. y Feldrappe, H., 2007. Endlagerung radioaktiver Abfälle in tiefen geologischen Formationen Deutschlands – Untersuchung und Bewertung von Tongesteinsformationen. BGR Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover.

- Huertas, F., Cantillana, J.L.F., Jullien, F., Rivas, P., Linares, J., Fariña, P., Ghoreychi, M., Jockwer, N., Kickmaier, W., Martinez, M.A., Samper, J., Alonso, E. y Elorza, F.J., 2000. Full-scale engineered barriers experiment for a deep geological repository for high-level radioactive waste in crystalline host rock. FEBEX Final report. EUR 19147 EN European Commission, Brussels, pp. 362.
- IAEA, 2007. Speciation Analysis of Arsenic, Chromium and Selenium in Aquatic Media, IAEA-TECDOC-1542, IAEA, Vienna, Austria.
- IAEA, 2008. Estimation of global inventories of radioactive waste and other radioactive materials. IAEA, Vienna, pp. 44.
- Ibaraki, M. y Sudicky, E.A., 1995a. Colloid-facilitated contaminant transport in discretely fractured porous media .1. Numerical formulation and sensitivity analysis. *Water Resour. Res.* 31, 2945-2960.
- Ibaraki, M. y Sudicky, E.A., 1995b. Colloid-facilitated contaminant transport in discretely fractured porous media .2. Fracture network examples. *Water Resour. Res.* 31, 2961-2969.
- Jakobsson, A.M. y Albinsson, Y., 1998. Sorption of  $\text{NpO}_2^+$  and  $\text{Co}^{2+}$  onto  $\text{TiO}_2$ . *Radiochim. Acta* 82, 257-262.
- James, R.O. y Healy, T.W., 1972. Adsorption of hydrolyzable metal-ions at oxide-water interface. 3. Thermodynamic model of adsorption. *J. Colloid Interface Sci.* 40, 65-81.
- James, S.C. y Chrysikopoulos, C.V., 1999. Transport of polydisperse colloid suspensions in a single fracture. *Water Resour. Res.* 35, 707-718.
- Japanese-Government, 2011. Report of Japanese Government to IAEA Ministerial Conference on Nuclear Safety - Accident at TEPCO's Fukushima Nuclear Power Stations. Nuclear Emergency Response Headquarters. Government of Japan.
- Jordan, N., Foerstendorf, H., Weiß, S., Heim, K., Schild, D. y Brendler, V., 2011. Sorption of selenium(VI) onto anatase: Macroscopic and microscopic characterization. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 1519-1530.
- Kaegi, R., Ulrich, A., Sinnet, B., Vonbank, R., Wichser, A., Zuleeg, S., Simmler, H., Brunner, S., Vonmont, H., Burkhardt, M. y Boller, M., 2008. Synthetic  $\text{TiO}_2$  nanoparticle emission from exterior facades into the aquatic environment. *Environ. Pollut.* 156, 233-9.
- Kaplan, D.I., Bertsch, P.M., Adriano, D.C. y Miller, W.P., 1993. Soil-borne mobile colloids as influenced by water flow and organic carbon. *Environ. Sci. Technol.* 27, 1193-1200.
- Karathanasis, A., Johnson, C. y Matocha, C., 2007. Subsurface Transport of Heavy Metals Mediated by Biosolid Colloids in Waste-Amended Soils, in: Frimmel, F.H., Kammer, F., Flemming, H.-C. (Eds.), *Colloidal Transport in Porous Media*. Springer, Berlin-Heidelberg, pp. 175-201.
- Karathanasis, A.D., 2000. Colloid-mediated transport of Pb through soil porous media. *Int. J. Environ. Stud.* 57, 579-596.
- Karathanasis, A.D., 2010. Composition and Transport Behavior of Soil Nanocolloids in Natural Porous Media, in: Frimmel, F.H., Niessner, R. (Eds.), *Nanoparticles in the Water Cycle*. Springer, Verlag-Berlin-Heidelberg.
- Karathanasis, A.D., Johnson, D.M.C. y Matocha, C.J., 2005. Biosolid colloid-mediated transport of copper, zinc, and lead in waste-amended soils. *J. Environ. Qual.* 34, 1153-1164.

- Kaszuba, J.P. y Runde, W.H., 1999. The aqueous geochemistry of neptunium: Dynamic control of soluble concentrations with applications to nuclear waste disposal. *Environ. Sci. Technol.* 33, 4427-4433.
- Kersting, A.B., Efurud, D.W., Finnegan, D.L., Rokop, D.J., Smith, D.K. y Thompson, J.L., 1999. Migration of plutonium in ground water at the Nevada Test Site. *Nature* 397, 56-59.
- Khanna, V., Zhang, Y., Grubb, G. y Bakshi, B.R., 2008. Assessing the Life Cycle Environmental Implications of Nanomanufacturing: Opportunities and Challenges, in: Grassian, V.H. (Ed.), *Nanoscience and Nanotechnology: Environmental and Health Impacts*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey.
- Komarneni, S., 1979. Cesium adsorption by clay minerals and shales at elevated temperatures. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 43, 397-400.
- Kreyling, W.G., Semmler-Behnke, M. y Moller, W., 2006. Health implications of nanoparticles. *J. Nanopart Res* 8, 543-562.
- Kuroda, K., Endo, G., Okamoto, A., Yoo, Y.S. y Horiguchi, S., 1991. Genotoxicity of beryllium, gallium and antimony in short-term assays. *Mutat. Res. Lett.* 264, 163-170.
- Langmuir, D., 1997. *Aqueous Environmental Geochemistry*, Prentice-Hall, U.S.
- Lee, B.-F., Chiu, N.-T., Chang, J.-K., Liu, G.-C. y Yu, H.-S., 1998. Technetium-99m(V)-DMSA and Gallium-67 in the assessment of bone and joint infection. *J. Nucl. Med.* 39, 2128-2131.
- Lefevre, G., Kneppers, J. y Fedoroff, M., 2008. Sorption of uranyl ions on titanium oxide studied by ATR-IR spectroscopy. *J. Colloid Interface Sci.* 327, 15-20.
- Liang, L. y McCarthy, J.F., 1995. Colloidal transport of metal contaminants in groundwater, in: Allen, H.E., Huang, C.P., Bailey, G.W., Bowers, A.R. (Eds.), *Metal Speciation and Contamination of Soil*. Lewis Publishers, Boca Raton.
- Lieser, K.H. y Mühlenweg, U., 1988. Neptunium in the hydrosphere and in the geosphere. *Radiochim. Acta* 43, 27.
- Lin, H.C. y Hwang, P.P., 1998. Acute and chronic effects of gallium chloride (GaCl<sub>3</sub>) on tilapia (*Oreochromis mossambicus*) Larvae. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 60, 931-935.
- Long, T.C., Saleh, N., Tilton, R.D., Lowry, G.V. y Veronesi, B., 2006. Titanium dioxide (P25) produces reactive oxygen species in immortalized brain microglia (BV2): implications for nanoparticle neurotoxicity. *Environ Sci Technol* 40, 4346-4352.
- Magill, J., Pfennig, G. y Galy, J., 2006. Chart of the nuclides. European Commission - DG Joint Research Centre - Institute of Transuranium Elements, Karlsruhe, pp. 44.
- Masciangioli, T. y Zhang, W.X., 2003. Environmental technologies at the nanoscale. *Environ. Sci. Technol.* 37, 102A-108A.
- McCarthy, J.F. y Degueldre, D., 1992. Sampling and Characterization of Colloids and Particles in Groundwater for Studying Their Role in the Subsurface Transport of Contaminants, in: Buffle, J., Van Leeuwen, H. (Eds.), *Environmental Particles*. Lewis Publishers, Chelsea, MI, pp. 247-315.
- McDowell-Boyer, L.M., Hunt, J.R. y Sitar, N., 1986. Particle transport through porous media. *Water Res.* 22, 1901-1921.
- Miller, W., Alexander, R., Chaoman, N., McKinley, J. y Smellie, J., 1994. Natural analogue studies in the geological disposal of radioactive waste. *Studies in Environmental Science. Monograph 57*, Elsevier,
- Missana, T. y Adell, A., 2000. On the applicability of DLVO theory to the prediction of clay colloids stability. *J. Colloid Interface Sci.* 230, 150-156.

- Missana, T., Alonso, U., Albarran, N., Garcia-Gutierrez, M. y Cormenzana, J.-L., 2011. Analysis of colloids erosion from the bentonite barrier of a high level radioactive waste repository and implications in safety assessment. *Phys. Chem. Earth* 36, 1607-1615.
- Möri, A., Alexander, W.R., Geckeis, H., Hauser, W., Schäfer, T., Eikenberg, J., Fierz, T., Degueldre, C. y Missana, T., 2003. The colloid and radionuclide retardation experiment at the Grimsel Test Site: influence of bentonite colloids on radionuclide migration in a fractured rock. *Colloids Surf., A* 217, 33-47.
- Morrison, I.D. y Ross, S., 2002. *Colloidal dispersion: suspensions, emulsions, and foams*, Wiley-Interscience, New York.
- Muller, K., Foerstendorf, H., Brendler, V. y Bernhard, G., 2009. Sorption of Np(V) onto TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, and ZnO: an in situ ATR FT-IR spectroscopic study. *Environ. Sci. Technol.* 43, 7665-70.
- NAGRA, 2002. Project Opalinus Clay. Safety Report. Demonstration of disposal feasibility for spent fuel, vitrified high-level waste and long-lived intermediate-level waste (Entsorgungsnachweis). NTB 02-05. Nagra, Wettingen, Switzerland.
- Nel, A., Xia, T., Madler, L. y Li, N., 2006. Toxic potential of materials at the nanolevel. *Science* 311, 622-627.
- Newman, M.E., 1990. *Effects of Alterations in Groundwater Chemistry on the Mobilization and Transport of Colloids*, Clemson University.
- Ngo, M.A., Smiley-Jewell, S., Aldous, P. y Pinkerton, K.E., 2008. Nanomaterials and the Environment, in: Grassian, V.H. (Ed.), *Nanoscience and Nanotechnology: Environmental and Health Impacts*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey.
- Nuttal, H.E. y Long, R.L., 1993. Mobility of radioactive colloidal particles in groundwater. *Radioact. Waste Manage. Nucl. Fuel Cycle* 17, 237-251.
- Oberdorster, E., 2004. Manufactured nanomaterials (fullerenes, C-60) induce oxidative stress in the brain of juvenile largemouth bass. *Environ Health Perspect* 112, 1058–1062.
- OECD, 2006. Safety of geological disposal of high-level and longlived radioactive waste in France—an international peer review of the “Dossier 2005 Argile” concerning disposal in the Callovo-Oxfordian formation. NEA No. 6178. OECD.
- Ouyang, Y., Shinde, D., Mansell, R.S. y Harris, W., 1996. Colloid-enhanced transport of chemicals in subsurface environments: A review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 26, 189-204.
- Pelley, A.J. y Tufenkji, N., 2008. Effect of particle size and natural organic matter on the migration of nano- and microscale latex particles in saturated porous media. *J. Colloid Interface Sci.* 321, 74-83.
- Penrose, W.R., Polzer, W.L., Essington, E.H., Nelson, D.M. y Orlandini, K.A., 1990. Mobility of plutonium and americium through a shallow aquifer in a semiarid region. *Environ. Sci. Technol.* 24, 228-234.
- Pusch, R., 1999. Clay colloid formation and release from MX-80 buffer. Report SKB TR 99-31. Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Company (SKB), Estocolmo, Suecia.
- Rahman, Q., Lohani, M., Dopp, E., Pemsel, H., Jonas, L., Weiss, D.G. y Schiffmann, D., 2002. Evidence that ultrafine titanium dioxide induces micronuclei and apoptosis in Syrian hamster embryo fibroblasts. *Environ. Health Perspect.* 110, 797-800.
- Righetto, L., Bidoglio, G., Azimonti, G. y Bellobono, I.R., 1991. Competitive actinide interactions in colloidal humic acid-mineral oxide systems. *Environ. Sci. Technol.* 25, 1913-1919.

- Rosenfeld, I. y Beath, O.A., 1964. Selenium. Academic, New York, pp. 321-322.
- Ryan, J.N. y Elimelech, M., 1996. Colloid mobilization and transport in groundwater. *Colloids Surf.*, A 107, 1-56.
- Sabodina, M.N., Kalmykov, S.N., Sapozhnikov, Y.A. y Zakharova, E.V., 2006. Neptunium, plutonium and Cs-137 sorption by bentonite clays and their speciation in pore waters. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 270, 349-355.
- Saleh, N., Kim, H.-J., Phenrat, T., Matyjaszewski, K., Tilton, R.D. y Lowry, G.V., 2008. Ionic strength and composition affect the mobility of surface-modified Fe-0 nanoparticles in water-saturated sand columns. *Environ Sci Technol* 42, 3349-3355.
- Sawhney, B.L., 1970. Potassium and cesium ion selectivity in relation to clay mineral structure. *Clay Clay Min.* 18, 47-52.
- Sawhney, B.L., 1972. Selectivity adsorption and fixation of cations by clay minerals: a review. *Clay Clay Min.* 20, 93-100.
- Sayes, C.M., Gobin, A.M., Ausman, K.D., Mendez, J., West, J.L. y Colvin, V.L., 2005. Nano-C60 cytotoxicity is due to lipid peroxidation. *Biomaterials* 26, 7587-7595.
- Schmid, K. y Riediker, M., 2008. Use of nanoparticles in Swiss industry: A targeted survey. *Environ. Sci. Technol.* 42, 2253-2260.
- Shatkin, J.A., 2008. Assessing Nanotechnology Health and Environmental Risks, in: Shatkin, J.A. (Ed.), *Nanotechnology Health and Environmental Risks*. Taylor & Francis Group, Boca Raton, F. L..
- Short, S.A., Lawson, R.T. y Ellis, J., 1988.  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  and  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$  activity ratios in the colloidal phases of aquifers in lateritic weathered zones. *Geochim. Cosmochim. Acta* 52, 2555-2563.
- Smith, D.K., Finnegan, D.L. y Bowen, S.M., 2003. An inventory of long-lived radionuclides residual from underground nuclear testing at the Nevada test site, 1951-1992. *J. Environ. Radioact.* 67, 35-51.
- Staunton, S. y Roubaud, M., 1997. Adsorption of  $^{137}\text{Cs}$  on montmorillonite and illite: effect of charge compensating cation, ionic strength, concentration of Cs, K and fulvic acid. *Clays Clay Miner.* 45 251-260.
- Stumm, W., 1992. *Chemistry of the Solid-Water Interface*, John Wiley & Sons, Inc.,
- Sun, H., Zhang, X., Niu, Q., Chen, Y. y Crittenden, J., 2007. Enhanced Accumulation of Arsenate in Carp in the Presence of Titanium Dioxide Nanoparticles. *Water, Air, Soil Pollut.* 178, 245-254.
- Swanton, S.W., 1995. Modelling colloid transport in groundwater; the prediction of colloid stability and retention behavior. *Adv. Colloid and Interface Sci.* 54, 129-208.
- Tadros, T.F., 1986. Control of the properties of suspensions. *Colloids Surf.* 18, 137-173.
- Thompson, R.C., 1982. Neptunium: the neglected actinide. A review of the biological and environmental literature. *Radiat. Res.* 90, 1.
- Triay, I.R., Robinson, B.A., Lopez, R.M., Mitchell, A.J. y Overly, C.M., 1993. Neptunium retardation with tufts and groundwaters from Yucca Mountain Proc 4th Annu Int Conf on High-Level Radioactive Waste Management. Am. Nuclear Soc., La Grange Park, IL, pp. 1504-1508.
- Turner, D.R., Pabalan, R.T. y Bertetti, F.P., 1998. Neptunium(V) sorption on montmorillonite: An experimental and surface complexation modeling study. *Clays Clay Miner.* 46, 256-269.

- Turrero, M.J., Gómez, P., Pérez del Villar, L., Moulin, V., Magontier, M.C. y Menager, M.T., 1995. Relation between colloid composition and the environments of their formation: application to El Berrocal site (Spain). *Appl. Geochem.* 10, 119-131.
- van Genuchten, M. y Wierenga, P., 1976. Mass transfer studies in sorbing porous media I. Analytical solutions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 40, 473-480.
- Vinten, A.J.A. y Nye, P.H., 1985. Transport and deposition of dilute colloidal suspensions in soils. *J. Soil Sci.* 36, 531-541.
- Vinten, A.J.A., Yaron, B. y Nye, P.H., 1983. Vertical transport of pesticides into soil when adsorbed on suspended particles. *J. Agric. Food Chem.* 31, 662-664.
- Warheit, D.B., Borm, P.J.A., Hennes, C. y Lademann, J., 2007. Testing strategies to establish the safety of nanomaterials: Conclusions of an ECETOC workshop. *Inhal. Toxicol.* 19, 631.
- Wersin, P., Stroes-Gascoyne, S., Pearson, F.J., Tournassat, C., Leupin, O.X. y Schwyn, B., 2011. Biogeochemical processes in a clay formation in situ experiment: Part G – Key interpretations and conclusions. Implications for repository safety. *Appl. Geochem.* 26, 1023-1034.
- Wescott, R.G., Lee, M.P., McCartin, T.J., Eisenberg, N.A. y Baca, R.G., 1995. NRC iterative performance assessment Phase 2: Development of capabilities for review of a performance assessment for a high-level waste repository. NUREG-1464. Nuclear Regulatory Commission, Washington, DC.
- Wigginton, N.S., Haus, K.L. y Hochella, M.F.J., 2007. Aquatic environmental nanoparticles. *J. Environ. Monitor.* 9, 1306-1316.
- Wilson, M.L., Gauthier, J.H., Barnard, R.W., Barr, G.E., Dockery, H.A., Dunn, E., Eaton, R.R., Guerin, D.C., Lu, N., Martinez, M.J., Nilson, R., Rautman, C.A., Robey, T.H., Ross, B., Ryder, E.E., Schenker, A.R., Shannon, S.A., Skinner, L.H., Halsey, W.G., Gansemer, J.D., Lewis, L.C., Lamont, A.D., Triay, I.R., Meijer, A. y Morris, D.E., 1994. Total-system performance assessment for Yucca mountain–SLN second iteration (TSPA-1993) volume 1 and 2. SAND93-2675. Sandia National Laboratories Albuquerque.
- Yazdi, A.S., Guarda, G., Riteau, N., Drexler, S.K., Tardivel, A., Couillin, I. y Tschopp, J., 2010. Nanoparticles activate the NLR pyrin domain containing 3 (Nlrp3) inflammasome and cause pulmonary inflammation through release of IL-1alpha and IL-1beta. *Proc. Natl. Acad. Sci. U S A* 107, 19449-19454.
- Yoshida, Z., Johnson, S.G., Kimura, T. y Krusl, J.R., 2006. Neptunium, in: Morss, L.R., Edelstein, N.M., Fuger, J. (Eds.), *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*. Springer, Amsterdam, the Netherlands.
- Zavarin, M., Powell, B.A., Bourbin, M., Zhao, P. y Kersting, A.B., 2012. Np(V) and Pu(V) Ion Exchange and Surface-Mediated Reduction Mechanisms on Montmorillonite. *Environ. Sci. Technol.* 46, 2692-2698.

## Capítulo II. Materiales y metodología



## II.1 Materiales

### II.1.1 Fases adsorbentes

Se han estudiado como fases adsorbentes las arcillas caolinita, ilita y montmorillonita, y el óxido de titanio. En el caso de las arcillas, se parte del material natural, que posteriormente será sometido a pre-tratamiento y extracción de la fase coloidal, utilizada en los distintos estudios. En el caso del óxido de titanio se parte de una suspensión coloidal sintética comercial. Las características de los materiales de partida se describen a continuación.

#### II.1.1.1 Caolinita

La caolinita utilizada en este estudio es una caolinita natural, KGa-1-b, proporcionada por *Clay Mineral Society* (CMS, EEUU). Se trata de una caolinita sedimentaria extraída de la formación Tuscaloosa (Cretácico) (Georgia, EEUU). Análisis térmicos revelan una pureza mayor al 93%. Su composición química y su estructura, proporcionadas por el proveedor (CMS), se recogen en la **Tabla II.1**. La caolinita presenta una capacidad de intercambio CIC y un área superficial muy bajas, lo que influirá en la adsorción de contaminantes.

**Tabla II.1.** Características de la caolinita KGa-1-b proporcionadas por el proveedor (CMS)

Composición química (%): SiO<sub>2</sub>: 44.2, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 39.7, TiO<sub>2</sub>: 1.39, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 0.13, FeO: 0.08, MnO: 0.002, MgO: 0.03, CaO: n.d., Na<sub>2</sub>O: 0.013, K<sub>2</sub>O: 0.05, F: 0.013, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: 0.034

CIC: 20 meq/Kg

Area superficial (BET): 10.05 +/- 0.02 m<sup>2</sup>/g

Estructura: [Si<sub>3.83</sub>Al<sub>0.17</sub>][Al<sub>3.86</sub>Fe(III)<sub>0.02</sub>Mn<sub>tr</sub>Ti<sub>0.11</sub>]O<sub>10</sub>(OH)<sub>8</sub>{Mg<sub>0.02</sub>Ca<sub>0.01</sub>Na<sub>0.01</sub>K<sub>0.01</sub>}

Carga octaédrica: 0.11, Carga tetraédrica: -0.17,

Carga interlamina: -0.06



Aspecto visual

#### II.1.1.2 Iilita

La ilita utilizada fue la ilita du Puy, que proviene de formación geológica del Oligoceno en la región Le Puy en-Velay (Haute-Loire), Francia (Gabis, 1958).

Está misma ilita ha sido utilizada y caracterizada en estudios anteriores (Baeyens y Bradbury, 2004; Bradbury y Baeyens, 2009a; Poinssot et al., 1999). La composición de la fracción menor de 0.5 μm, que es la utilizada en este trabajo, presenta un 88% de ilita y un 12 % de feldespato potásico (Bradbury y Baeyens, 2009a). La composición y estructura de la ilita du Puy se muestran en la **Tabla II.2**. Además se recoge el valor de CIC y el área superficial. Ambos valores son mucho más elevados que los de la caolinita, por lo que en principio se espera mayor adsorción en los coloides de ilita que en los de caolinita mediante intercambio catiónico.

**Tabla II.2.** Características de la ilita du Puy (Bradbury y Baeyens, 2009a)

Composición química (%) (Forma sódica <0.5µm): SiO <sub>2</sub> : 53.9, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 24.3, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 8.5, K <sub>2</sub> O: 6.5, MgO: 4.0, CaO: 0.35, Na <sub>2</sub> O: 1.21, TiO <sub>2</sub> : 0.80, MnO: 0.06, P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : 0.029
CIC: 225 ± 15 meq/Kg
Area superficial (BET): 97 m <sup>2</sup> /g
Estructura (forma sódica): [Si <sub>7.04</sub> Al <sub>0.96</sub> ][Al <sub>2.34</sub> Fe(III) <sub>0.98</sub> Mg <sub>0.66</sub> ]O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub> {Ca <sub>0.08</sub> Na <sub>0.24</sub> K <sub>1.28</sub> }
Carga octaédrica: -1.64, Carga tetraédrica: -0.96, Carga interlaminar: 1.6



Aspecto visual

### II.1.1.3 Montmorillonita FEBEX

La montmorillonita-FEBEX (*mont.FEBEX*) se ha extraído de la bentonita FEBEX, procedente del depósito de Cortijo de Archidona (Almería, España). El procedimiento de extracción (fracción <0.5µm) se describe en el **Apartado II.2.1**.

La arcilla bentonita en forma compactada se plantea como material de relleno y sellado, entre los contenedores de residuos radioactivos y el medio geológico en la mayoría de los conceptos de almacenamiento geológico de residuos radioactivos (Pusch, 1999; Villar et al., 2006).

Concretamente la bentonita FEBEX ha sido estudiada como material de referencia en distintos proyectos internacionales sobre migración de radionucleidos en el marco del almacenamiento geológico de residuos radioactivos: *Full-scale Engineered Barriers Experiment*, FEBEX I and III (Fuentes-Cantillana et al., 1997; Huertas et al., 2000); *Colloid and Radionuclide Retardation*, CRR, and *Colloid Formation and Migration*, CFM ([www.grimself.com](http://www.grimself.com)); *Fundamentals of Radionuclide Migration*, FUNMIG (Buckau et al., 2009) and *Bentonite Erosion: effects on the long term performance of the engineered barrier and radionuclide transport*, BELBAR (2012-2016) ([www.skb.se](http://www.skb.se)).

Este material presenta un alto contenido en esmectita (93± 2%) con un carácter predominantemente montmorillonítico. Esta fracción es la que se extrae y se usa en los experi-

**Tabla II.3.** Características de mont.FEBEX (Huertas et al., 2000; Leguey et al., 2002)

Composición química (%) (<0.5µm): SiO <sub>2</sub> : 53.2, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 17.4, MgO: 3.94, CaO: 3.84, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 3.60, K <sub>2</sub> O: 0.51, TiO <sub>2</sub> : 0.13, Na <sub>2</sub> O: 0.06, MnO <sub>2</sub> : 0.03, P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : 0.01
CIC: 1020 ± 40 meq/Kg
Area superficial (BET): 33 m <sup>2</sup> /g
Estructura: [Si <sub>7.73</sub> Al <sub>0.27</sub> ][Al <sub>2.69</sub> Fe <sub>0.39</sub> Mg <sub>0.85</sub> Ti <sub>0.01</sub> ]O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub> {X <sup>+</sup> <sub>1.2</sub> K <sup>+</sup> <sub>0.09</sub> }
Carga octaédrica: -1.02, Carga tetraédrica: -0.27, Carga interlaminar: 1.29



Aspecto visual

mentos de adsorción (mont.FEBEX, **Apartado II.2.1**). El resto del contenido se compone de cuarzo ( $2 \pm 1\%$ ), plagioclasa ( $3 \pm 1\%$ ), cristobalita ( $2 \pm 1\%$ ), y de trazas de calcita, feldespato potásico y tridimita (Huertas et al., 2000). La fracción menor a  $0.5 \mu\text{m}$  se compone de esmectita pura casi en su totalidad (Leguey et al., 2002). La presencia de un pequeño porcentaje de  $\text{K}^+$  no intercambiable hace suponer la existencia de interestratificados illita/esmectita (I/S), confirmada por difractograma de rayos-X.

Las características principales de la mont.FEBEX se recogen en la **Tabla II.3**. La mont.FEBEX presenta una capacidad de intercambio (CIC) muy alta en relación a la illita y la caolinita.

#### II.1.1.4 Montmorillonita Wyoming SWy-2

La montmorillonita Wyoming SWy-2 (*mont.SW*) fue proporcionada por la *Clay Mineral Society* (CMS, EEUU). Proviene de la formación Newcastle (Cretácico) (Wyoming, EEUU). Sus principales características proporcionadas por el proveedor se recogen en la **Tabla II.4**. Presenta una CIC algo menor que la mont.FEBEX y un área superficial muy similar.

**Tabla II.4.** Características de la mont.SW proporcionadas por el proveedor (CMS)

Composición química (%):  $\text{SiO}_2$ : 62.9,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 19.6,  $\text{TiO}_2$ : 0.090,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : 3.35, FeO: 0.32, MnO: 0.006, MgO: 3.05, CaO: 1.68,  $\text{Na}_2\text{O}$ : 1.53,  $\text{K}_2\text{O}$ : 0.53, F: 0.111,  $\text{P}_2\text{O}_5$ : 0.049, S: 0.05

CIC: 764 meq/Kg

Area superficial (BET):  $31.82 \pm 0.22 \text{ m}^2/\text{g}$

Estructura:  $[\text{Si}_{7.98} \text{Al}_{0.02}][\text{Al}_{3.01} \text{Fe(III)}_{0.41} \text{Mn}_{0.01} \text{Mg}_{0.54} \text{Ti}_{0.02}] \text{O}_{20}(\text{OH})_4 \{\text{Ca}_{0.12} \text{Na}_{0.32} \text{K}_{0.05}\}$

Carga octaédrica: -0.53, Carga tetraédrica: -0.02, Carga interlamina: -0.55, Carga no balanceada: 0.05

#### II.1.1.5 Óxido de titanio

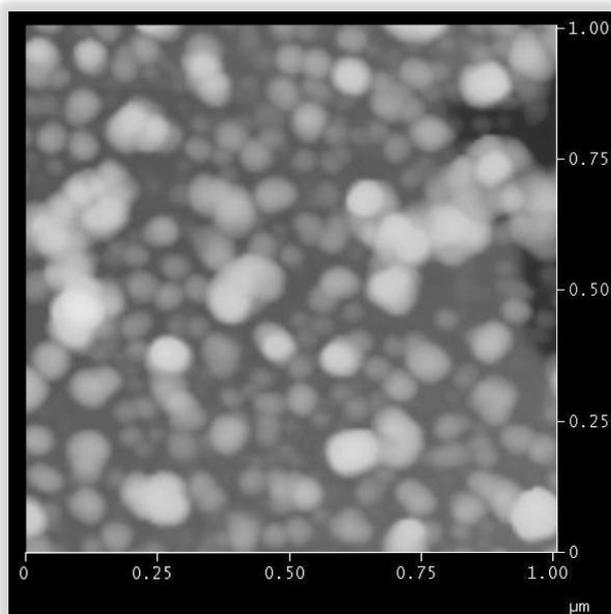
En este estudio, se utilizó una dispersión comercial (SigmaAldrich) de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  con un tamaño medio nominal menor de 150 nm. Las características de interés en este estudio, proporcionadas por el proveedor, se recogen en la **Tabla II.5**.

**Tabla II.5.** Características de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  proporcionadas por el proveedor (SigmaAldrich)

N CAS	13463-67-7
Fase cristalina	Anatasa:Rutilo 80:20
Pureza	99.9 %
Forma	Dispersión de nanopartículas
Concentración	33-37 % peso en $\text{H}_2\text{O}$
Tamaño de partícula	<150 nm (DLS); ~21 nm (tamaño primario)
Densidad	$1.3 \pm 0.2 \text{ g mL}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$
Area superficial (BET)	$66 \text{ m}^2/\text{g}$



Aspecto visual



**Figura II.1.** Imagen AFM de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ .

Las nanopartículas presentan un área superficial de  $66 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (determinado en este trabajo por el método BET, descrito por Brunauer et al., 1938).

Se analizó el tamaño y la morfología de las partículas con microscopio de fuerza atómica (AFM) con equipo Multimode (Digital Instrument), en muestra original diluida 1:1000 depositada en mica. El tamaño observado en AFM (**Figura II.1**) se corresponde con el tamaño nominal medio proporcionado por el proveedor ( $<150 \text{ nm}$ ), presentando la mayor parte de las partículas un tamaño en el rango de los nanómetros, y cierta heterogeneidad.

## II.1.2 Contaminantes estudiados como adsorbatos

### II.1.2.1 Cs(I)

Para los experimentos de adsorción se utilizó el radionucleído  $^{137}\text{Cs}$  (Isotope Products), que tiene un periodo de semidesintegración de 30.2 años y decae emitiendo partículas  $\beta$  a  $^{137}\text{Ba}$ . El  $^{137}\text{Cs}$  se midió a través de la emisión  $\gamma$  del Ba en equilibrio con detector de NaI (Packard Autogamma COBRA 2).

Se prepararon disoluciones a una concentración aproximada de  $1.2 \times 10^{-6} \text{ M}$ , como CsCl en HCl 0.1M. La concentración exacta de las disoluciones stock de  $^{137}\text{Cs}$  fue medida mediante contaje- $\gamma$ .

Además se prepararon una serie de disoluciones estables de CsCl (Merk) ( $10^{-5}$ ,  $10^{-4}$ ,  $10^{-3}$ ,  $10^{-2}$  y  $1 \text{ M}$ ) en HCl 0.1 M para su uso conjunto con la solución de Cs activo en muestras de concentración de Cs más alta ( $[\text{Cs}] > 10^{-8} \text{ M}$ ).

### II.1.2.2 Ga(III)

Para los estudios de adsorción se utilizó una solución estándar ICP de Ga (*TraceCert*<sup>®</sup>, SigmaAldrich)  $1001 \pm 2 \text{ mg L}^{-1}$  en 5% (w/w)  $\text{HNO}_3$ .

Se prepararon disoluciones stock de concentración aproximada 1 mM y 4 mM de Ga en HCl 0.1 M (Merck). La concentración exacta de cada disolución stock preparada y en las muestras de los ensayos de adsorción se determinó mediante espectroscopía de emisión de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES, Jobin-Yvon, JY38 Plus).

### II.1.2.3 Np(V)

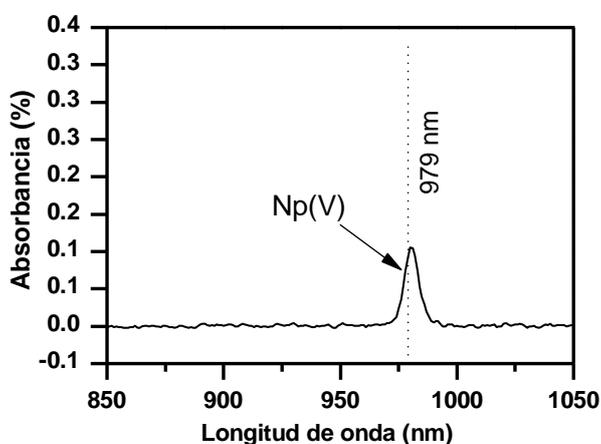
Se utilizó una disolución de  $^{237}\text{Np}$  disponible en Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL, EEUU). El  $^{237}\text{Np}$  tiene un periodo de semidesintegración de 2.14 millones de años y es un emisor  $\alpha$  que decae en  $^{233}\text{Pa}$  (emisor  $\beta$ ).

Primero se purificó la disolución de  $^{237}\text{Np}$ , mediante la extracción de  $^{233}\text{Pa}$ . Para ello se siguió el procedimiento descrito a continuación (Pickett et al., 1994).

Se calentó la disolución inicial hasta sequedad. Se disolvió el sólido en gotas de HCl c.c. (Merck) y se volvió a evaporar hasta sequedad. Este proceso se repitió tres veces. El sólido se disolvió de nuevo en 2 mL de HCl c.c. + HI c.c. (Merk) (50:1 v/v) y se calentó durante 5 minutos, tras los que se dejó enfriar hasta temperatura ambiente.

La disolución se hizo pasar por una columna (Bio Rad) con 2 mL de resina AG1x8 (100-200 mesh), previamente acondicionada con 10 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  milliQ y 10 mL de HCl c.c. + HI c.c. (50:1 v/v). Posteriormente, se eliminó el  $^{233}\text{Pa}$  haciendo pasar por la columna consecutivamente 5 alícuotas de 2 mL de una disolución de HCl 9M + HF 0.05 M. Por último, el  $^{237}\text{Np}$  fue extraído haciendo pasar por la columna consecutivamente 5 alícuotas de 2 mL de una disolución de HCl 6M + HF 0.05M.

En esta última fracción eluída con el  $^{237}\text{Np}$  se añadieron dos gotas de  $\text{HNO}_3$  c.c. y la disolución se evaporó casi hasta sequedad. Se añadieron varias gotas de  $\text{HNO}_3$  y se volvió a evaporar. Este proceso se repitió 3 veces para eliminar el yodo y el HF. Por último se añadieron 2 mL de  $\text{HNO}_3$  1M.



**Figura II.2.** Espectro de absorción de la disolución stock de  $^{237}\text{Np}$  utilizada.

Para confirmar la ausencia de  $^{233}\text{Pa}$  y determinar la concentración de  $^{237}\text{Np}$ , se midió la disolución por discriminación  $\alpha$ - $\beta$ , utilizando un equipo Perkin Elmer Liquid Scintillation Analyzer (LSA) modelo Tri-Carb 2900TR.

La disolución de  $^{237}\text{Np}$  se midió en espectrofotómetro UV-VIS (Cary 500 UV-VIS) para confirmar el estado de oxidación Np(V) mediante la observación de un solo pico de absorción a 979 nm (Waggener, 1958), como se observa en la **Figura II.2**.

Para los experimentos de adsorción se prepararon disoluciones stock de concentración aproximada  $5 \times 10^{-4}$ ,  $5 \times 10^{-5}$  y  $5 \times 10^{-6}$  M.

#### II.1.2.4 Se(IV)

Para los ensayos de adsorción se utilizó el radionucleido  $^{75}\text{Se}$  (como  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ , Isotope Products), que presenta un periodo de semidesintegración de 119 días. Se midió directamente por detección de su emisión  $\gamma$  con detector de NaI (Packard Autogamma COBRA 2).

Se prepararon disoluciones stock  $^{75}\text{Se}$  de concentración aproximada entre  $4 \times 10^{-8}$  y  $7 \times 10^{-8}$  M de Se en 0.1 HCl (Merck). La concentración exacta de cada disolución stock fue determinada mediante contaje- $\gamma$ .

Además, se prepararon disoluciones de Se(IV) inactivo (de concentración  $10^{-6}$ ,  $10^{-5}$ ,  $10^{-4}$ ,  $10^{-3}$  y  $10^{-2}$ ), a partir de  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$  (SigmaAldrich) de alta pureza en HCl 0.1M, para su utilización conjunta con la solución activa de  $^{75}\text{Se}$  en muestras de concentración de Se más alta ( $[\text{Se}] > 10^{-8}$  M).

## **II.2 Metodología**

### **II.2.1 Preparación de suspensiones coloidales**

Las suspensiones de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  que se utilizan en los ensayos experimentales se prepararon directamente mediante dilución del reactivo en  $\text{NaClO}_4$  (Merk) a la fuerza iónica deseada.

Para preparar las suspensiones coloidales a partir de las arcillas originales se siguió el procedimiento que se describe a continuación.

Primero, se intercambié la arcilla con el catión deseado en cada caso (Na, K o Ca). Para ello, se preparó una solución de arcilla de  $100 \text{ g L}^{-1}$  en el electrolito correspondiente en concentración 1 M ( $\text{NaClO}_4$ , KCl o  $\text{CaCl}_2$  (Panreac)). Esta solución se mantuvo en continua agitación durante 3 horas, tras las cuales se dejó decantar durante 24 horas. Después de este tiempo, se reemplazó el sobrenadante por una nueva solución 1 M del electrolito correspondiente. Este proceso se repitió tres veces para asegurar en la medida de lo posible el intercambio completo con el catión deseado.

Posteriormente, se separó la fracción coloidal menor de  $0.5 \mu\text{m}$  mediante centrifugaciones sucesivas a 600 g durante 7 minutos, de las que se recogió la suspensión sobrenadante que contiene la fracción coloidal ( $< 0.5 \mu\text{m}$ ).



**Figura II.3.** Aspecto de una suspensión coloidal de mont.FEBEX-Na preparada para ensayos de adsorción. De izquierda a derecha: en botella, tras agitación y tras 48 horas de reposo.

La suspensión se llevó a la fuerza iónica deseada (en el electrolito correspondiente:  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{KCl}$  o  $\text{CaCl}_2$ ) mediante diálisis por medio de una membrana 7 Spectra/Por (MWCO: 3,500).

Se determinó la concentración de arcilla por termo-gravimetría. A partir de esta suspensión se prepararon diluciones a la concentración deseada en el electrolito correspondiente (ej. **Figura II.3**).

En los casos requeridos, la concentración de Al, Si, Na, K, Ca y Mg disueltos en el electrolito se determinó tras centrifugación (645000 g, 30 minutos). Na y K se determinaron mediante un espectrofotómetro de llama Varian modelo AA240FS y Al, Si, Ca y Mg mediante espectrometría de plasma acoplado por inducción, con un equipo Varian 735-ES.

## II.2.2 Medidas del potencial zeta ( $\zeta$ )

Técnica: la medida del potencial- $\zeta$  se realiza por microelectroforesis por efecto Doppler.

Básicamente, el láser se hace pasar por la celda que contiene la muestra en la que se está aplicando un campo eléctrico. Las partículas cargadas suspendidas en el electrolito son atraídas hacia el electrodo de carga contraria. El movimiento de las partículas causa la fluctuación de la intensidad de luz dispersada con una variación de frecuencia que se correlaciona con la velocidad de las partículas en movimiento.

La velocidad de las partículas cargadas en el medio acuoso es dependiente del campo eléctrico, la constante dieléctrica  $\epsilon$ , la viscosidad  $\eta$  del medio y el potencial- $\zeta$  de las partículas.



**Figura II.4.** Equipo utilizado para la medida de potencial- $\zeta$  (Malvern Zetamaster).

Así, el potencial- $\zeta$  está relacionado con la movilidad electroforética ( $U_E$ ) por la ecuación de Henry:

$$U_E = \frac{2 \varepsilon \zeta f(\kappa r)}{3\eta} \quad \text{Ecuación II.1}$$

Donde  $f(\kappa r)$  representa la función de Henry, siendo  $\kappa$  la longitud de Debye-Huckel (inversa del grosor de la doble capa) y “ $r$ ” el radio de la partícula. Por lo tanto, el término  $f(\kappa r)$  representa el ratio entre el tamaño de la partícula y el espesor de la doble capa eléctrica.

En este caso, se tomó un valor de  $f(\kappa r)$  de 1.5, que corresponde a la aproximación de Smoluchowski (Smoluchowski, 1921), aconsejable en medio acuoso y a concentración moderada de electrolito.

Procedimiento experimental: se midió el potencial- $\zeta$  en suspensiones de ilita ( $200 \text{ mg L}^{-1}$ ) y  $\text{TiO}_2$  ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ ) en función del pH y de la fuerza iónica (utilizando  $\text{NaClO}_4$  como electrolito). Para ello, se tomó una alícuota de la suspensión stock a la fuerza iónica deseada, se ajustó el pH en caso necesario con NaOH o HCl 0.1 ó 1 M y se dejó estabilizar la suspensión durante 24 horas.

Cada una de las muestras se inyectó en un equipo de microelectroforesis por efecto Doppler, Malvern Zetamaster (**Figura II.4**), dotado con una unidad óptica con láser de 2 mW de He-Ne de longitud de onda  $\lambda=633 \text{ nm}$  y un correlador serie 7032 con procesamiento de datos Multibit 8xn.

### II.2.3 Medida de tamaño de coloides y estabilidad

Se realizaron tres tipos de estudios relacionados con la estabilidad de las suspensiones coloidales: *a)* estudio del tamaño medio en función del pH o la fuerza iónica, *b)* estudio del

tamaño medio en función del tiempo: cinéticas de agregación; y c) estudio de la distribución de tamaños.

La técnica que se utiliza para la determinación del tamaño medio (estudios *a* y *b*) es la espectrometría de correlación fotónica (PCS, *Photon Correlation Spectroscopy*). La técnica utilizada para el análisis de la distribución de tamaños (estudio *c*) es el conteo individual de partículas (SPC, *Single Particle Counting*).

*a) Medida del tamaño medio en función de pH o fuerza iónica*

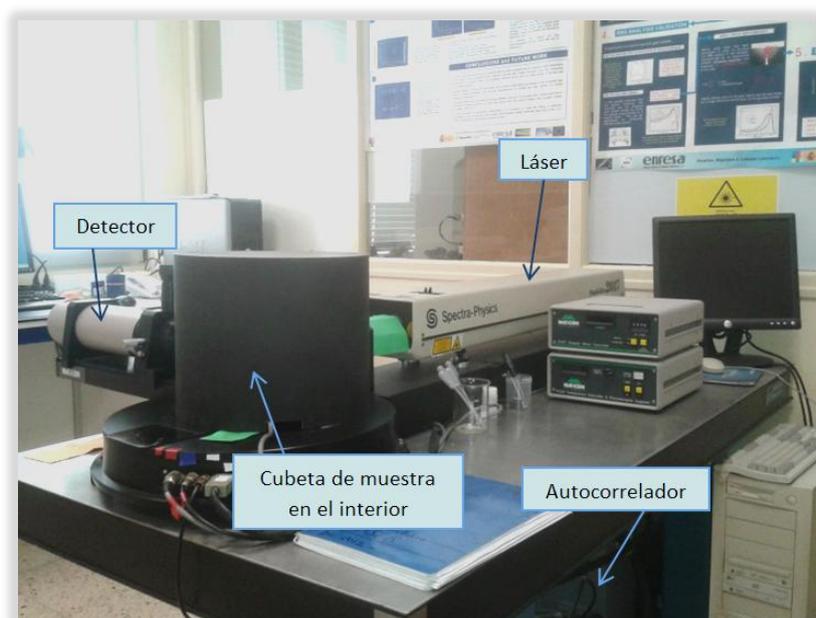
Técnica: la técnica de medida utilizada, PCS, se basa en la medida de las fluctuaciones de luz dispersada por una suspensión. La correlación entre las señales recibidas por el fotomultiplicador depende del tamaño de las partículas (las partículas más grandes se mueven a menor velocidad que las más pequeñas). Se analizan las funciones de autocorrelación de las señales producidas por la luz dispersada y se determina la distribución de velocidades de las partículas en movimiento y su coeficiente de difusión.

Finalmente, el radio hidrodinámico medio de las partículas ( $R_H$ ) se determina a partir del coeficiente de difusión ( $D$ ) mediante la ecuación de Stokes-Einstein:

$$D = \frac{kT}{6n\pi\eta R_H} \quad \text{Ecuación II.2}$$

Donde  $k$  es la constante de Boltzmann,  $T$  es la temperatura absoluta,  $n$  el índice de refracción y  $\eta$  la viscosidad del medio.

Procedimiento experimental: el tamaño medio se determinó en una suspensión de ilita de concentración  $200 \text{ mg L}^{-1}$  y una suspensión de  $\text{TiO}_2$  de concentración  $50 \text{ mg L}^{-1}$ , a la fuerza iónica deseada en electrolito  $\text{NaClO}_4$ . La concentración se escogió de acuerdo con el rango de medida del equipo (que depende del material analizado). Se tomó una alícuota y se ajustó el pH en caso necesario con  $\text{NaOH}$  o  $\text{HCl}$   $0.1$  ó  $1 \text{ M}$  y se dejó estabilizar 24 horas.



**Figura II.5.** Equipo utilizado para medida de tamaño medio de partícula 4700 Malvern.

La muestra se introduce, en una cubeta, en un equipo 4700 Malvern con un láser de argón Spectra Physics 4-W ( $\lambda = 514 \text{ nm}$ ) y un autocorrelador digital Malvern 7032 (**Figura II.5**). En algunos casos, se utilizó un aparato ZetaSizer Nano ZS (Malvern), disponible en instalación radioactiva.

*b) Medida del tamaño medio en función de tiempo: cinéticas de agregación*

Técnica: mediante los estudios de la cinética de agregación de coloides se determina la evolución del tamaño medio de partículas (por la técnica PCS) en función del tiempo ante una perturbación introducida en el medio: en este caso, modificación de las condiciones de pH y de fuerza iónica.

A través de las cinéticas de agregación se determina el ratio de estabilidad  $W$  de una suspensión, que se define mediante la siguiente expresión:

$$W = \frac{k_r}{k_m} \quad \text{Ecuación II.3}$$

Donde  $k_m$  es el ratio entre colisiones totales y colisiones efectivas en la muestra y  $k_r$  es el ratio en condiciones de “agregación rápida”. El término de “agregación rápida” se refiere a la agregación que es limitada únicamente por la difusión de las partículas, es decir, cuando la barrera de repulsión no existe (**Apartado I.5.2**).

Por ello, el ratio de estabilidad  $W$  representa la eficacia de la barrera para prevenir la agregación de las partículas.

La evolución del tamaño hidrodinámico medio  $r$  con el tiempo  $t$  durante los primeros momentos de agregación ( $t \rightarrow 0$ ) depende de la concentración de partículas en suspensión,  $C$ , y del ratio de coagulación  $k_m$ , de la siguiente manera:

$$\left. \frac{dr}{dt} \right|_{t \rightarrow 0} = k_m F C \quad \text{Ecuación II.4}$$

Donde  $F$  es un factor óptico que depende del ángulo de dispersión, del radio de la partícula y de la longitud de onda del haz de luz incidente (Einarson y Berg, 1993).

Por tanto, experimentalmente, el ratio de estabilidad  $W$  se puede obtener mediante la siguiente ecuación:

$$W = \frac{\left[ \left. \frac{dr}{dt} \right|_{t \rightarrow 0} / C \right]_{\text{rápido}}}{\left[ \left. \frac{dr}{dt} \right|_{t \rightarrow 0} / C \right]_{\text{muestra}}} \quad \text{Ecuación II.5}$$

De cada una de las curvas experimentales de las cinéticas de agregación se obtiene el valor de  $(dr/dt |_{t \rightarrow 0})_{\text{muestra}}$  (valor de la pendiente inicial de cada curva). La “agregación rápida” puede ser aproximada experimentalmente bajo condiciones óptimas para la desestabilización del sistema, por ejemplo fuerza iónica muy elevada o pH cercano al  $\text{pH}_{\text{PCC}}$ .

Procedimiento experimental: primero, se midió el tamaño medio en el estado inicial de suspensiones de ilita y  $\text{TiO}_2$  de concentración 200 y 50  $\text{mg L}^{-1}$ , respectivamente. Después se modificó el pH o la fuerza iónica por adición de alícuotas de NaOH, HCl o  $\text{NaClO}_2$  (0.1 ó 1M); se midió el tamaño medio (por PCS, equipo 4700 Malvern) en función del tiempo transcurrido

desde la modificación, realizándose medidas puntuales cada 30 segundos hasta que se observó tamaño constante.

El ratio de estabilidad  $W$  se calculó a través de la Ecuación II.5. En el caso de la ilita se utilizó un valor de referencia  $(dr/dt |_{t \rightarrow 0})_{rápido}$  de  $1547 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ , obtenido de curva experimental de cinética de agregación de ilita-Na a pH 2.0 y fuerza iónica  $4 \times 10^{-2} \text{ M}$ . En el caso de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  se utilizó un valor de  $(dr/dt |_{t \rightarrow 0})_{rápido}$  de  $2789 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ , obtenido de la cinética de agregación a pH 6.0 y fuerza iónica  $10^{-4} \text{ M}$ . En estas condiciones se observó la agregación más rápida, donde se asume que la barrera de repulsión no existe.

### c) Medida de distribución de tamaños

Técnica: la técnica utilizada fue el conteo individual de partículas (SPC, *Single Particle Counting*), que se basa en el conteo de partículas que atraviesan una tras otra un haz de luz incidente. Cuando el tamaño de la partícula es cercano a la longitud de onda de la luz incidente, y si la intensidad es medida a un ángulo lo suficientemente ancho, la intensidad de luz dispersada se correlaciona con el tamaño de la partícula (Knollenberg y Veal, 1991); (Heyder y Gebhart, 1986; Sorensen, 1997).

Procedimiento experimental: se determinó la distribución de tamaños de suspensiones de ilita ( $18.5 \mu\text{g L}^{-1}$ ), de mont.FEBEX ( $125 \mu\text{g L}^{-1}$ ) y de  $\text{TiO}_2$  ( $36 \mu\text{g L}^{-1}$ ), de acuerdo con el rango de medida del equipo. Las medidas se realizaron a distintas fuerzas iónicas y a distinto pH.

Las medidas SPC en este trabajo se llevaron a cabo con dos contadores de partículas acoplados, HSLIS-M50 y HVLIS C200, de PMS (Particle Measuring System, Inc.) y un fotodetector “micro laser particle spectrometer” ( $\mu\text{LPS}$ ), disponibles en Paul Scherrer Institute (PSI, Suiza). La combinación de contadores y espectrómetros permite la medida en 13 intervalos de tamaño de 50 a 5000 nm.

La muestra es inyectada en un flujo de agua ultrapura ( $500 \text{ mL min}^{-1}$ ) con una bomba de precisión (Desaga KP200). El flujo se separa en dos líneas acopladas a cada contador SPC respectivamente: HSLIS-M50 ( $100 \text{ mL min}^{-1}$ ) y HVLIS-C200 ( $500 \text{ mL min}^{-1}$ ).

El contador HSLIS-M50 determina el número de coloides en los siguientes canales de medida (Ch) para el correspondiente intervalo de tamaño ( $\mu\text{m}$ ): Ch1, 0.05-0.10; Ch2, 0.10-0.15; Ch3, 0.15-0.20. Para el contador HVLIS-C200, los canales e intervalos de medida son: Ch4, 0.2-0.3; Ch5, 0.3-0.5; Ch6, 0.5-0.7; Ch7, 0.7-0.1; Ch8, 1.0-1.5; Ch9; 1.5-2.0; Ch10, 2.0-5.0.

El equipo precisó de una calibración previa en las condiciones específicas de medida. El calibrado en las mismas condiciones de medida en este trabajo, se realizó con nanoesferas estándar de látex de 70, 125, 199, 499 y 701 nm (Duke Scientific Corporation), obteniéndose factores de corrección de 992 para el Canal 1, y de 19 para el Canal 2 y Canal 3 (Degueudre y Benedicto, 2012). La información relativa a los canales de medida se resume en la **Tabla II.6**.

La concentración de coloides medida en cada intervalo  $[Col]_i$  ( $\text{g mL}^{-1}$ ) se calculó a partir del número de coloides por mililitro medido por SPC, asumiendo una densidad de  $2 \text{ g/cm}^3$ . La concentración fue normalizada considerando la anchura de intervalo de cada Canal  $i$  ( $\Delta d_i$  en  $\mu\text{m}$ ), utilizando la siguiente ecuación:

$$[Col]_{iN} = [Col]_i / \Delta d_i \quad \text{Ecuación II.6}$$

**Tabla II.6.** Parámetros de los canales de medida del equipo SPC

Unidad SPC/Canal <i>i</i>	Intervalo de tamaños (nm)	$\Delta d$ (nm)	Factor de corrección
HSLIS-M50 / 1	50-100	50	992
HSLIS-M50 / 2	100-150	50	19
HSLIS-M50 / 3	150-200	50	19
HVLIS-C200 / 4	200-300	100	1
HVLIS-C200 / 5	300-500	200	1
HVLIS-C200 / 6	500-700	200	1
HVLIS-C200 / 7	700-1000	300	1
HVLIS-C200 / 8	1000-1500	500	1
HVLIS-C200 / 9	1500-2000	500	1
HVLIS-C200 / 10	2000-5000	3000	1

El porcentaje de masa de coloides por Canal *i* ( $\%_i$ ) fue calculado a través de la siguiente ecuación:

$$\%_i = [Col]_{i,N} / \sum_{i=1}^I [Col]_{i,N} \quad \text{Ecuación II.7}$$

Es importante destacar que existe una gran diferencia entre la concentración de la muestra en la medida del tamaño medio (PCS) (50-200 mg L<sup>-1</sup>) y la concentración de la muestra en la medida de distribución de tamaños (SPC) (20-130 µg L<sup>-1</sup>). Ya que la concentración afecta a la estabilidad, esta diferencia se tendrá en cuenta en la interpretación de los resultados.

## II.2.4 Experimentos de adsorción

Se ha estudiado la adsorción en los siguientes sistemas: Cs-ilita, Cs-caolinita, Cs-mezcla ilita/mont.FEBEX/caolinita, Ga-ilita, Ga-mont.FEBEX, Np-mont.SW y Se(IV)-TiO<sub>2</sub>.

Se realizaron tres tipos de ensayos de adsorción de tipo estático (o en “batch”): (1) ensayos de adsorción en función del tiempo de interacción o cinéticas de adsorción; (2) ensayos de adsorción en función del pH; (3) ensayos de adsorción en función de la concentración de adsorbato o isothermas de adsorción.

Para los tres tipos de ensayos, se siguió el mismo procedimiento descrito a continuación (los detalles experimentales para cada sistema se indican en los capítulos correspondientes):

- Se tomó una alícuota de entre 10 y 20 mL de la suspensión de coloides, a una determinada concentración (entre 1 y 10 g L<sup>-1</sup>) a la fuerza iónica deseada (entre 10<sup>-3</sup> M y 1 M). Se introdujo en un tubo de polietileno. En los casos en los que se requirió, se añadió además una solución tampón para mantener el pH: en concentración 2×10<sup>-3</sup> M de las sales MES para pH 5.5-6.5, MPS para pH 7-7.5, TRIS para pH 8-8.5 y CHES para pH 9-10 (Sigma Aldrich).

- Se añadió una alícuota de la disolución stock del adsorbato (<sup>137</sup>Cs, Ga, <sup>237</sup>Np o <sup>75</sup>Se) para obtener la concentración final deseada. En el caso de los radionucleidos, a las muestras con alta concentración se les añadió además una alícuota de disolución estable del elemento para alcanzar la concentración total deseada (**ver Apartado II.1.2**). Se ajustó el pH en caso necesario con NaOH o HCl 0.1M.

- Los tubos con la suspensión trazada con el adsorbato se mantuvieron en continua agitación durante el tiempo requerido en cada caso (entre 8 horas y 7 días). Transcurrido este tiempo, se midió el pH en las muestras y se separó la fase sólida de la fase líquida mediante centrifugación.

- Se determinó la concentración de adsorbato en el sobrenadante (fase líquida) con la técnica adecuada a cada elemento (**ver Apartado II.1.2**).

Además, en los casos en los que el ensayo lo requirió, se determinó la concentración de Na, K, Ca y Mg en el sobrenadante por cromatografía iónica utilizando un equipo Dionex-ICS 600.

- Se valoró la posible adsorción del elemento en los tubos. En los casos en los que fue posible (detección por contaje- $\gamma$ ), se midió la actividad directamente en los tubos al final del experimento, después del lavado con agua milliQ. En los demás casos, se midió la concentración total en la suspensión (además de la concentración en disolución), y se evaluó la adsorción en los tubos por la diferencia entre el elemento teórico añadido y el elemento total medido en la suspensión. La adsorción en los tubos no se consideró en los cálculos posteriores cuando supuso menos del 1% del elemento total añadido a la muestra.

- Para la representación de los resultados de adsorción, se han utilizado distintas expresiones, en función de la información que se quiere destacar o extraer en cada caso:

$$\text{Moles adsorbidos por masa de adsorbente: } C_{ads} \text{ (mol Kg}^{-1}\text{)} \quad \text{Ecuación II.8}$$

$$\text{Porcentaje de adsorción: } \%_{ads} = 100 \times \frac{C_{ads}}{C_{tot}} \times [Col] \quad \text{Ecuación II.9}$$

$$\text{Coeficiente de distribución: } K_d \text{ (mL g}^{-1}\text{)} = \frac{C_{ads}}{C_{sol}} \quad \text{Ecuación II.10}$$

Donde  $[Col]$  es la concentración de coloides en la muestra ( $\text{Kg L}^{-1}$ ) y  $C_{tot}$  es la concentración total de adsorbato ( $\text{mol L}^{-1}$ ) y  $C_{sol}$  es la concentración de adsorbato en disolución ( $\text{mol L}^{-1}$ ).

- Errores experimentales: la colección de datos replicados obtenidos previamente siguiendo el mismo procedimiento experimental (Missana et al., 2011; Missana et al., 2009a; Missana et al., 2009b; Missana y García-Gutiérrez, 2007; Missana et al., 2004) indica que un error de  $\pm 0.2$  unidades logarítmicas cubre sobradamente la variabilidad en las medidas de  $\text{Log}K_d$ . Este valor incluye los errores derivados de la relación sólido-líquido (que depende de la homogeneización de la suspensión durante la toma de muestra), de la técnica analítica de medida del adsorbato en disolución y los errores comúnmente derivados de la pesada o toma de volumen.

Este valor de error es el que se aplica por defecto a los resultados experimentales en este trabajo. Sin embargo, el error aumenta en los casos en que la adsorción es muy baja (se retira un porcentaje muy bajo de la disolución) o bien muy alta (concentración de adsorbato muy baja en disolución o por debajo del nivel de detección). En estos casos, el error de los valores de  $\text{Log}K_d$  determinados puede llegar a ser de  $\pm 1.4$  unidades logarítmicas.

### II.3 Modelización de la adsorción

Se han aplicado modelos de adsorción para explicar los resultados experimentales. El desarrollo de los modelos se aborda desde una perspectiva mecanicista, es decir, se consideran reacciones específicas de interacción adsorbato-coloide, de acuerdo con las leyes de la termodinámica.

Esto permite considerar el efecto de las condiciones físico-químicas en el proceso de adsorción, como por ejemplo el efecto del pH, la fuerza iónica, la competencia de otros cationes o la formación de complejos en disolución, y prever la adsorción al variar estas condiciones.

Para la especiación, modelización y simulación de la adsorción en los sistemas estudiados se utilizó el programa CHESS (CHemical Equilibrium of Species and Surfaces) (Van Der Lee, 1999), salvo en el sistema Np-mont.SW, para el que se utilizó el programa FIT4FD (Zavarin et al., 2004). Ambos programas permiten considerar distintos mecanismos y sitios de adsorción. El programa CHESS tiene un funcionamiento más simple que permite un mayor control sobre los parámetros y constantes introducidos. El programa FIT4FD realiza el ajuste automático de los datos experimentales de adsorción y puede además considerar distintas composiciones del medio acuoso en cada uno de ellos. Por lo que dependiendo del caso, puede ser más adecuada la utilización de uno u otro.

Para la modelización en todos los sistemas adsorbente-adsorbato considerados, en líneas generales se han seguido los siguientes pasos:

- Se estudió la especiación del adsorbato (Cs, Ga, Np ó Se) en ausencia de coloides, en las mismas condiciones experimentales utilizadas en los ensayos “batch”. Con ello, se identificaron las especies predominantes que pudieran estar implicadas en las reacciones de adsorción.
- Se definieron las propiedades de adsorción del material considerado (ilita, caolinita, mont.FEBEX, mont.SW o TiO<sub>2</sub>), es decir, el tipo de sitios de adsorción, su densidad y su reactividad.
- Se identificaron las reacciones de adsorción que pudieran estar actuando, basándose en las tendencias observadas en los datos experimentales (dependencia del pH y la fuerza iónica) y en la información existente en la literatura. Se definieron las reacciones incluidas en el modelo.
- Se estimaron las constantes correspondientes a las reacciones de adsorción incluidas en modelo. Para ello, se utilizan relaciones empíricas de la literatura y/o el ajuste de los datos experimentales con la ayuda de los códigos geoquímicos computacionales.
- Proceso de ajuste de las constantes y coeficientes de adsorción: el ajuste mediante el programa CHESS se realiza a través de un procedimiento ensayo-error (de manera manual) por aproximación a los datos experimentales. En el caso de utilizar el programa FIT4FD, el propio programa realiza el proceso de ajuste de las constantes, considerando el error experimental de los datos de adsorción, hasta alcanzar el valor mínimo de error residual del ajuste (diferencia

de cuadrados/grados de libertad). Todas las constantes estimadas, tanto por CHESS como por FIT4FD, tienen un error derivado del propio error de los datos experimentales (**Apartado II.2.4**) y, principalmente, de los parámetros y teorías que se asumen en los modelos.

Para el desarrollo de los modelos, se distinguió entre dos mecanismos principales de adsorción: la *complejación superficial* (adsorción en sitios  $\equiv\text{SOH}$ ) y el *intercambio catiónico* (en sitios de intercambio). La complejación superficial se considera en óxidos y arcillas, mientras que el intercambio catiónico se aplica sólo en las arcillas, ya que es causado por la carga permanente negativa derivada de las sustituciones isomórficas en la red cristalina de los materiales arcillosos.

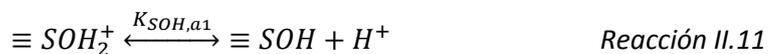
A continuación se describen los principios teóricos en los que se ha basado la modelización de la complejación superficial y del intercambio catiónico.

### II.3.1 Complejación superficial

A través de las reacciones de complejación superficial se describe la adsorción de las especies acuosas en sitios  $\equiv\text{SOH}$  del mineral considerado (Dzombak y Morel, 1990; Karamalidis y Dzombak, 2010), por ejemplo, sitios aluminol ( $\equiv\text{AlOH}$ ) y sitios silanol ( $\equiv\text{SiOH}$ ) en los minerales de la arcilla y sitios  $\equiv\text{TiOH}$  en el óxido de titanio.

La densidad de sitios  $\equiv\text{SOH}$  es específica de cada material y se expresa en equivalentes por área de superficie ( $\mu\text{eq m}^2$ ).

La complejación en los sitios  $\equiv\text{SOH}$  está controlada por las reacciones de (des)protonación de los mismos, de acuerdo con las siguientes expresiones:



$\equiv\text{SOH}_2^+$ ,  $\equiv\text{SOH}$  y  $\equiv\text{SO}^-$  representan respectivamente los sitios cargados positivamente, en estado neutro y cargados negativamente.

En todos los casos estudiados, se ha utilizado un modelo de complejación superficial no-electrostático, siendo el modelo más sencillo capaz de explicar la adsorción en los sistemas estudiados. El modelo no-electrostático no incluye corrección de actividad mediante el factor de Boltzmann (Dzombak y Morel, 1990; Huang y Stumm, 1973; Leroy y Revil, 2004; Stumm et al., 1970) y ha sido utilizado por diversos autores en óxidos y arcillas (Alonso y Degueldre, 2003; Bradbury y Baeyens, 1997; Bradbury y Baeyens, 2009b; Missana et al., 2009a; Pagnanelli et al., 2006; Rojo et al., 2009).

De acuerdo con el modelo no-electrostático, las constantes de acidez  $K_{\text{SOH},a1}$  y  $K_{\text{SOH},a2}$  correspondientes a las Reacciones IV.11 y IV.12 se expresan a través de las siguientes ecuaciones:

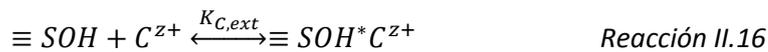
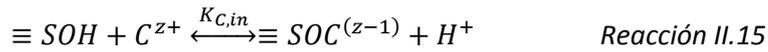
$$K_{a1} = \frac{[\equiv\text{SOH}][\text{H}^+]}{[\equiv\text{SOH}_2^+]} \quad \text{Ecuación II.13}$$

$$K_{a2} = \frac{[\equiv\text{SO}^-][\text{H}^+]}{[\equiv\text{SOH}]} \quad \text{Ecuación II.14}$$

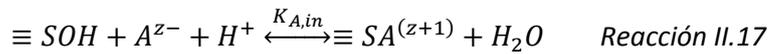
[] y {} indica concentración y actividad (M), respectivamente. Se asume el mismo coeficiente de actividad para todas las especies superficiales.

Teóricamente, los iones en solución pueden interactuar con los sitios ≡SOH a través de reacciones de complejación de esfera interna y/o de esfera externa.

En la adsorción de un catión C, de carga z+, la reacción de complejación de esfera interna con los sitios ≡SOH implica la liberación de un protón (Reacción II.15). La reacción de esfera externa sólo involucra al sitio ≡SOH y al propio catión adsorbato (Reacción II.16) (Dzombak y Morel, 1990; Karamalidis y Dzombak, 2010).



La complejación de esfera interna de un anión A, de carga z-, implica la toma de un protón y la liberación de una molécula de agua (Reacción II.17). La complejación de un anión por enlace de esfera externa involucra al propio anión, un protón y un sitio ≡SOH (Reacción II.18).



Las constantes de formación de cada complejo, correspondientes a las Reacciones II.15, II.16, II.17 y II.18 se describen según el modelo no-electrostático con las siguientes ecuaciones:

$$K_{C,in} = \frac{[\equiv SOC^{(z-1)}]\{H^+\}}{[\equiv SOH]\{C^{z+}\}} \quad \text{Ecuación II.19}$$

$$K_{C,ext} = \frac{[\equiv SOH^* C^{z+}]}{[\equiv SOH]\{C^{z+}\}} \quad \text{Ecuación II.20}$$

$$K_{A,in} = \frac{[\equiv SA^{(z+1)}]}{[\equiv SOH]\{A^{z-}\}\{H^+\}} \quad \text{Ecuación II.21}$$

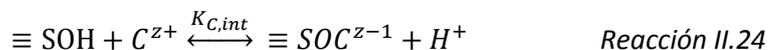
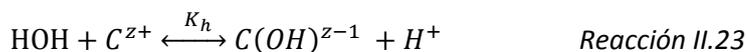
$$K_{A,ext} = \frac{[\equiv SOH^* A^{z-}]}{[\equiv SOH]\{A^{z-}\}} \quad \text{Ecuación II.22}$$

Estimación de las constantes de complejación: los valores de las constantes de complejación, en los casos en los que fue posible, se anticiparon aplicando el paralelismo entre las reacciones de una especie en solución y las reacciones de su complejación en superficie.

En la literatura, se ha determinado de forma empírica que existe una relación lineal entre la constante de hidrólisis de una especie en solución y la constante de su complejación superficial en distintos óxidos, por ejemplo: en óxido de silicio (Righetto et al., 1991), en óxido de titanio (James y Healy, 1972) o en óxido de aluminio (Hachiya et al., 1984). También se ha determinado empíricamente la correlación entre la constante de desprotonación de una especie y la constante de su complejación superficial, por ejemplo: en óxido de hierro hidratado (Dzombak y Morel, 1990) y óxido de aluminio (Karamalidis y Dzombak, 2010).

Esta relación se ha denominado “relación lineal de energía libre” (RLEL).

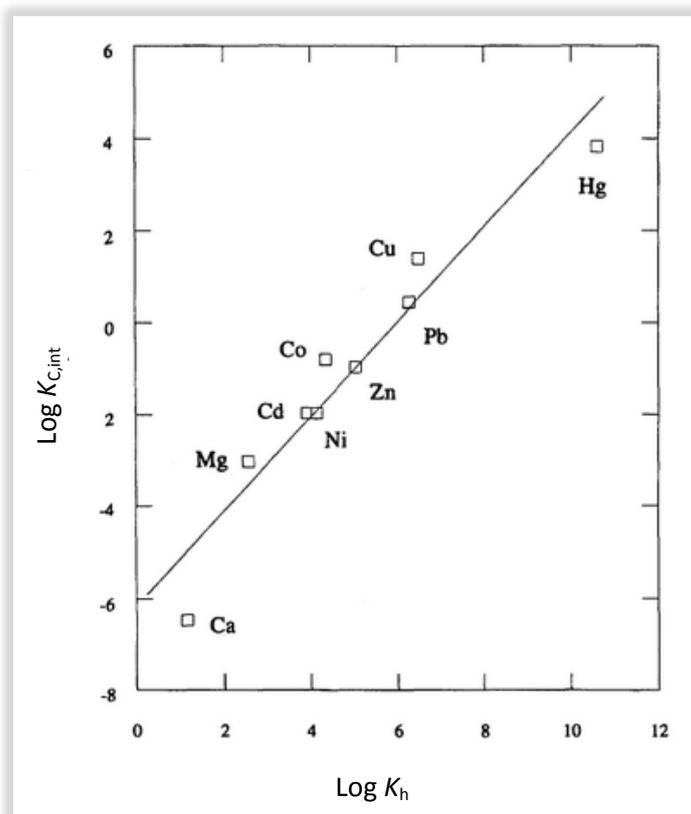
Un ejemplo de este paralelismo se puede observar entre las siguientes reacciones: la reacción de hidrólisis de un catión C (Reacción II.23) y la reacción de su complejación superficial de este catión en una superficie  $\equiv S$  (Reacción II.24).



La **Figura II.6** ilustra un ejemplo de correlación lineal de las constantes de complejación superficial de nueve cationes en goetita, con su primera constante de hidrólisis (Mathur y Dzombak, 2006).

Una vez anticipado el valor de la constante de complejación (a partir de la constante de hidrólisis o desprotonación), posteriormente este valor se puede ajustar a los datos experimentales obtenidos de los ensayos de adsorción (**Apartado II.3**).

En los casos en los que el valor de la constante no puede ser anticipado (no existe reacción de hidrólisis o desprotonación de la especie, o no se ha determinado la ecuación RLEL), la determinación de la constante de complejación se realiza directamente por ajuste de los datos experimentales (**Apartado II.3**).



**Figura II.6.** Correlación de  $\text{Log } K_{C,int}$  (Reacción II.23) con la primera constante de hidrólisis  $\text{Log } K_h$  (Reacción II.24) de nueve cationes para complejación superficial en goetita. La línea de ajuste tiene una pendiente de 1.03 e intercepta al eje Y en -6.17 (Mathur y Dzombak, 2006).

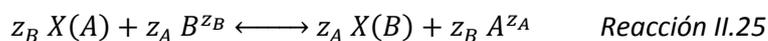
### II.3.2 Intercambio catiónico

El intercambio catiónico implica que el adsorbato, inicialmente disuelto en el medio acuoso, es adsorbido ocupando el sitio que deja vacante la especie desorbida (Langmuir, 1997). El intercambio mantiene el balance de carga.

Los distintos cationes en solución pueden competir por los sitios de intercambio, siendo unos más selectivos que otros. El intercambio catiónico es dependiente de la composición y fuerza iónica del electrolito, pero independiente del pH del medio.

La capacidad de intercambio catiónico (CIC) es una propiedad específica de cada arcilla y se expresa en equivalentes por masa de arcilla (meq/Kg). Los valores de CIC utilizados para cada arcilla (caolinita, ilita, mont.FEBEX, mont.SW) son los indicados en el **Apartado II.1 Materiales**.

La reacción de intercambio de un catión  $B$ , con carga  $z_B$ , en la fase acuosa y un catión  $A$ , con carga  $z_A$ , en un sitio de intercambio ( $X$ ) se representa a través de la siguiente reacción:



Las reacciones de intercambio se describen en términos de *coeficientes de selectividad*. El coeficiente de selectividad indica la adsorción preferente de un catión frente a otro con distinta carga y/o tamaño en el sitio de intercambio. En el caso de un intercambio del catión  $A$  por el catión  $B$  como se representa en la Reacción II.25, valores de coeficiente de selectividad mayor que 1 indican una mayor afinidad del catión  $B$  por el sitio que la del catión  $A$ . Los coeficientes de selectividad no son constantes termodinámicas ya que varían con factores como la composición del complejo de cambio o el apilamiento de las láminas en las arcilla (Jensen, 1973; Tournassat et al., 2011).

En la literatura existen distintas convenciones para definir los coeficientes de selectividad. En este trabajo se usa la convención de Gaines-Thomas y la convención de Vanselow, que son las más utilizadas en diferentes estudios y códigos geoquímicos.

La convención de Gaines-Thomas se ha utilizado, por ejemplo, en los siguientes trabajos: Bethke y Yeakel, 2009; Bolt, 1982; Bradbury y Baeyens, 2000, 2009b; Maes y Cremers, 1977; Missana y García-Gutiérrez, 2007; Parkhurst y Appelo, 1999; Poinssot et al., 1999; Tournassat et al., 2007; Yariv y Cross, 1979. Algunos de los ejemplos de utilización de la convención de Vanselow son los siguientes: Bethke y Yeakel, 2009; Fletcher y Sposito, 1989; Parkhurst y Appelo, 1999; Schindler et al., 1987; Shaviv y Mattigod, 1985; Tournassat et al., 2007; Zavarin et al., 2004.

Siguiendo la convención de Gaines-Thomas (Gaines y Thomas, 1953), el coeficiente de selectividad ( $K_{GT}$ ) se expresa a través de la siguiente ecuación:

$$\frac{{}^B K_{GT}}{{}^A K_{GT}} = \frac{(E_B)^{z_A} \{A\}^{z_B}}{(E_A)^{z_B} \{B\}^{z_A}} \quad \text{Ecuación II.26}$$

Donde  $\{A\}$  y  $\{B\}$  son las actividades de los cationes  $A$  y  $B$  respectivamente; y  $E_A$  y  $E_B$  son las ocupaciones en fracción equivalente del catión  $A$  y  $B$ , respectivamente. La ocupación del complejo de cambio en fracción equivalente  $E_Y$  de un catión  $Y$  se define como los equivalentes

de catión adsorbido ( $eq(Y)_{ads}$ ) por unidad de masa de coloides ( $g_{col}$ ) dividido por la capacidad de cambio  $CIC$  ( $eq\ g^{-1}$ ), según la Ecuación II.27.

$$E_Y = \frac{eq(Y)_{ads}/g_{col}}{CIC} \quad \text{Ecuación II.27}$$

Según la convención de Vanselow (Mcbride, 1994; Sposito, 1981), el coeficiente de selectividad ( $K_V$ ) para la Reacción II.25 se define como:

$${}^B_A K_V = \frac{(M_B)^{Z_A} \{A\}^{Z_B}}{(M_A)^{Z_B} \{B\}^{Z_A}} \quad \text{Ecuación II.28}$$

Donde  $M_A$  y  $M_B$  representan la ocupación en fracción molar del catión  $A$  y del catión  $B$  respectivamente. La ocupación del complejo de cambio en fracción molar de un catión  $Y$  ( $M_Y$ ) se define como los moles de catión adsorbido (*moles*  $Y$ ) por masa de coloides ( $g_{col}$ ) dividido por los moles de cationes totales adsorbidos en los sitios de intercambio (*moles*  $CIC\ g^{-1}$ ).

$$M_Y = \frac{moles(Y)_{ads}/g_{col}}{moles\ CIC\ g^{-1}} \quad \text{Ecuación II.29}$$

En el caso de intercambio homovalente donde  $z_A = z_B$ , los coeficientes según Vanselow y según Gaines-Thomas son equivalentes, es decir,  $K_{GT} = K_V$ .

No hay evidencias concluyentes en favor de una u otra convención (Bradbury y Baeyens, 1994). Sin embargo, los coeficientes de selectividad calculados a través de la convención de Gaines-Thomas ( $K_{GT}$ ) son fácilmente recalculables a las constantes de intercambio  $K_{ex}$  que utilizan muchos de los programas computacionales geoquímicos, entre ellos el programa CHESSE utilizado en este trabajo. Por ello, se eligió la convención de Gaines-Thomas para todos los casos de estudio. Además, en el estudio de adsorción neptunio en mont.SW se aplicaron ambas convenciones de Vanselow y Gaines-Thomas (**Capítulo VII**). En este caso, para la modelización fue más adecuado el programa FIT4FD, que permite la utilización directa de la convención de Vanselow.

La constante de intercambio  $K_{ex}$  que utilizan diversos programas computacionales (y entre ellos CHESSE), para la **Reacción II.25**, se describe a través de la siguiente ecuación:

$$K_{ex} = \frac{[B]_{ads}^{Z_A} \{A\}_{sol}^{Z_B}}{[A]_{ads}^{Z_B} \{B\}_{sol}^{Z_A}} \quad \text{Ecuación II.30}$$

$[A]_{ads}$  y  $[B]_{ads}$  representa la concentración de catión  $A$  y  $B$  adsorbido ( $mol\ L^{-1}$ ), respectivamente.  $\{A\}_{sol}$  y  $\{B\}_{sol}$  representa la actividad ( $mol\ L^{-1}$ ) de los cationes  $A$  y  $B$  en disolución, respectivamente.

La constante  $K_{ex}$  se puede obtener a partir del coeficiente de selectividad  $K_{GT}$ , conociendo la capacidad de intercambio de la fase sólida ( $CIC$ ) y la concentración de coloides ( $[Col]$ ,  $g\ L^{-1}$ ), a través de la siguiente ecuación (ver Bradbury y Baeyens, 1994):

$$K_{ex} = K_{GT} \cdot (CIC)^{Z_A - Z_B} \cdot \frac{Z_B}{Z_A} \cdot [Col]^{Z_A - Z_B} \quad \text{Ecuación II.31}$$

En esta ecuación se observa que, para intercambios heterovalentes ( $z_A \neq z_B$ ), la constante de intercambio  $K_{ex}$  es dependiente de la concentración de la suspensión  $[Col]$ . Sin embargo, los

coeficientes de selectividad  $K_{GT}$  y  $K_V$  son independientes de la concentración de sólido y, por ello, son adecuados para su comparación con otros estudios de la literatura.

Cuando el catión adsorbato  $B$  está presente a niveles traza, la fracción equivalente del catión  $A$  ( $E_A$  en la Ecuación II.26) es aproximadamente 1. Entonces, de las Ecuaciones II.10 (definición de  $K_d$ ) y II.26, se puede deducir la Ecuación II.32. Esta ecuación relaciona el valor de  $\text{Log}K_d$  ( $\text{mL g}^{-1}$ ) con la concentración del catión mayoritario en el electrolito,  $\text{Log}[A]$  (M):

$$\text{Log}K_d = -\frac{z_B}{z_A} \text{Log}[A] + \text{Log} \left( \frac{{}^B_A K_{GT} (\text{CIC})^{z_A} \gamma_B^{z_A}}{z_B^{z_A} \gamma_A^{z_B}} \right) \quad \text{Ecuación II.32}$$

Donde  $\gamma_A$  e  $\gamma_B$  son los coeficientes de actividad de los cationes A y B;  $z_A$  y  $z_B$  su carga.

En la Ecuación II.32, el término  $-z_B/z_A$  toma valor de -1 para un intercambio homovalente ( $z_A=z_B$ ). Sin embargo, por ejemplo para un intercambio entre un catión B monovalente y un catión A divalente toma un valor de -0.5. Esto indica que, por definición, el efecto de la concentración del catión A (y por tanto de la fuerza iónica) en el  $\text{Log}K_d$  es mayor para intercambios homovalentes que para el intercambio del catión A monovalente por el catión B divalente. Es decir, los intercambios homovalentes están más afectados por la fuerza iónica que los intercambios de monovalente por divalente.

Estimación de los coeficientes de selectividad  $K_{GT}$ : los coeficientes de selectividad se pueden determinar directamente a partir de los valores experimentales de  $K_d$  (Bradbury y Baeyens, 1994) para una reacción de intercambio entre dos cationes A y B de acuerdo con la Reacción II.25 (cuando el catión B está presente a niveles traza) a través de la siguiente ecuación (obtenida de la Ecuación II.32).

$${}^B_A K_{GT} = \left( \frac{K_d z_B}{\text{CIC}} \right)^{z_A} \frac{\gamma_A^{z_B}}{\gamma_B^{z_A}} [A]^{z_B} \quad \text{Ecuación II.33}$$

Los coeficientes de actividad (a 20°C) se calcularon por aproximación de Davies mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Log} \gamma = -0.51 \cdot z^2 \left( \frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} \right) - 0.3 \cdot I \quad \text{Ecuación II.34}$$

donde  $I$  es la fuerza iónica del medio (M).

Sin embargo, la Ecuación II.33 no considera la posible competencia de otros cationes en el electrolito o la existencia de distintos sitios de adsorción en el sólido, que afectaría al  $K_d$  teórico correspondiente a un intercambio bi-iónico puro entre los cationes A y B.

Los coeficientes de selectividad  $K_{GT}$  se anticiparon a través de la Ecuación II.32. En caso necesario (competencia de cationes y distintos sitios de adsorción), estos valores se modificaron mediante el ajuste de los datos experimentales (**Apartado II.3**).

## II.4. Referencias

- Alonso, U. y Degueldre, C., 2003. Modelling americium sorption onto colloids: effect of redox potential. *Colloids Surf., A* 217, 55-62.
- Baeyens, B. y Bradbury, M.H., 2004. Cation exchange capacity measurements on illite using the sodium and cesium isotope dilution technique: effects of the index cation, electrolyte concentration and competition: modeling. *Clays Clay Miner.* 52, 421-431.
- Bethke, C.M. y Yeakel, S., 2009. *The Geochemist's Workbench. Release 8.0. Essentials Guide.*
- Bolt, G.H., 1982. *Soil Chemistry. B. Physico-Chemical Models. Chapter 2, Elsevier.*
- Bradbury, M.H. y Baeyens, B., 1994. Sorption by Cation Exchange: Incorporation of a Cation Exchange Model into Geochemical Computer Codes (Bericht 94-07), PSI.
- Bradbury, M.H. y Baeyens, B., 1997. A mechanistic description of Ni and Zn sorption on Namontmorillonite Part II: modelling. *J. Contam. Hydrol.* 27, 223-248.
- Bradbury, M.H. y Baeyens, B., 2000. A generalised sorption model for the concentration dependent uptake of caesium by argillaceous rocks. *J. Contam. Hydrol.* 42, 141-163.
- Bradbury, M.H. y Baeyens, B., 2009a. Sorption modelling on illite Part I: Titration measurements and the sorption of Ni, Co, Eu and Sn. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 990-1003.
- Bradbury, M.H. y Baeyens, B., 2009b. Sorption modelling on illite. Part II: Actinide sorption and linear free energy relationships. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 1004-1013.
- Brunauer, S., Emmett, P.H. y Teller, E., 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.* 60, 309-319.
- Buckau, G., Duro, L., Kienzler, B. y Delos, A., 2009. IP FUNMIG: The FP6 Far-Field Project, in: Davies, C. (Ed.), *Euradwaste '08 Seventh European Commission Conference on the Management and Disposal of Radioactive Waste. European Commission, Luxembourg.*
- Degueldre, C. y Benedicto, A., 2012. Colloid generation during water flow transients. *Appl. Geochem.* 27, 1220-1225.
- Dzombak, D.A. y Morel, F., 1990. *Surface complexation modeling: hydrous ferric oxide, Wiley-Interscience.*
- Einarson, M.B. y Berg, J.C., 1993. Electrosteric Stabilization of Colloidal Latex Dispersions. *J. Colloid Interface Sci.* 155, 165-172.
- Fletcher, P. y Sposito, G., 1989. The chemical modeling of clay electrolyte interactions for montmorillonite. *Clay Miner.* 24, 375-391.
- Fuentes-Cantillana, J.L., Huertas, F. y Santiago, J.L., 1997. The "FEBEX" Project: a Demonstration and Testbench of the Spanish Concept for Crystalline Rock Repositories, in: McKinley, J., McCombie, D. (Eds.), *Proceedings of the 21st International Symposium on the Scientific Basis for nuclear Waste Management, Switzerland.*
- Gabis, V., 1958. Etude préliminaire des argiles oligocènes du Puyen-Velay (Haute-Loire). *Bull. Soc. Franç. Minéral. Cristallog.* 81, 183-185.
- Gaines, G.L. y Thomas, H.C., 1953. Adsorption studies on clay minerals II. A formulation of the thermodynamic of exchange adsorption. *J. Chem. Phys.* 21, 714-718.

- Hachiya, K., Sasaki, M., Saruta, Y., Mikami, N. y Yasunaga, T., 1984. Static and kinetic-studies of adsorption desorption of metal-ions on a gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> surface. 1. Static study of adsorption desorption. *J. Phys. Chem.* 88, 23-27.
- Heyder, J. y Gebhart, J., 1986. in: Spurny, K.R. (Ed.), *Physical and Chemical Characterisation of Individual Airborne Particles*. Ellis Horwood Ltd, Chichester, pp. 86.
- Huang, C.P. y Stumm, W., 1973. Specific adsorption of cations on hydrous  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *J. Colloid Interface Sci.* 43, 409-420.
- Huertas, F., Cantillana, J.L.F., Jullien, F., Rivas, P., Linares, J., Fariña, P., Ghoreychi, M., Jockwer, N., Kickmaier, W., Martinez, M.A., Samper, J., Alonso, E. y Elorza, F.J., 2000. Full-scale engineered barriers experiment for a deep geological repository for high-level radioactive waste in crystalline host rock. FEBEX Final report. EUR 19147 EN European Commission, Brussels, pp. 362.
- James, R.O. y Healy, T.W., 1972. Adsorption of hydrolyzable metal-ions at oxide-water interface. 3. Thermodynamic model of adsorption. *J. Colloid Interface Sci.* 40, 65-81.
- Jensen, H.E., 1973. Potassium-calcium exchange equilibria on a montmorillonite and a kaolinite clay. *Agrochimica* 17, 181-190.
- Karamalidis, A.K. y Dzombak, D.A., 2010. *Surface complexation modeling: Gibbsite*, John Wiley and Sons.
- Knollenberg, R.G. y Veal, D.L., 1991. Optical Particle Monitors, Counters and Spectrometers: Performance Characterization, Comparison and Use, Proc. of the 37th Annual Technical Meeting of the Institute of Environmental Sciences, San Diego, pp. 750-771.
- Langmuir, D., 1997. *Aqueous Environmental Geochemistry*, Prentice-Hall, U.S.
- Leguey, S., Cuevas, J., Martín, M., Vigil, R., Ramírez, S. y García, R., 2002. Procesos geoquímicos y modificaciones texturales en bentonita FEBEX compactada sometida a un gradiente termohidráulico. ENRESA, Madrid.
- Leroy, P. y Revil, A., 2004. A triple-layer model of the surface electrochemical properties of clay minerals. *J. Colloid Interface Sci.* 270, 371-380.
- Maes, A. y Cremers, A., 1977. Charge density effects in ion exchange. Part 1. Heterovalent exchange equilibria. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 173, 1807-1814.
- Mathur, S.S. y Dzombak, D.A., 2006. *Surface Complexation Modeling: Goethite*, in: Lutzenkirchen, J. (Ed.), *Surface Complexation Modelling*. Elsevier.
- McBride, M.B., 1994. *Environmental Chemistry of Soils* Oxford University Press, Oxford.
- Missana, T., Alonso, U., Albarran, N., Garcia-Gutierrez, M. y Cormenzana, J.-L., 2011. Analysis of colloids erosion from the bentonite barrier of a high level radioactive waste repository and implications in safety assessment. *Phys. Chem. Earth* 36, 1607-1615.
- Missana, T., Alonso, U. y García-Gutiérrez, M., 2009a. Experimental study and modelling of selenite sorption onto illite and smectite clays. *J. Colloid Interface Sci.* 334, 132-138.
- Missana, T., Alonso, U., Scheinost, A.C., Granizo, N. y García-Gutiérrez, M., 2009b. Selenite retention by nanocrystalline magnetite: Role of adsorption, reduction and dissolution/co-precipitation processes. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 6205-6217.
- Missana, T. y García-Gutiérrez, M., 2007. Adsorption of bivalent ions (Ca(II), Sr(II) and Co(II)) onto FEBEX bentonite. *Phys. Chem. Earth* 32, 559-567.
- Missana, T., García-Gutiérrez, M. y Alonso, U., 2004. Kinetics and irreversibility of cesium and uranium sorption onto bentonite colloids in a deep granitic environment. *Appl. Clay Sci.* 26, 137-150.

- Pagnanelli, F., Bornoroni, L., Moscardini, E. y Toro, L., 2006. Non-electrostatic surface complexation models for protons and lead(II) sorption onto single minerals and their mixture. *Chemosphere* 63, 1063-1073.
- Parkhurst, D.L. y Appelo, C.A.J., 1999. User's guide to phreeqc—a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations, USGS Report No. 99-4259.
- Pickett, D.A., Murrell, M.T. y Williams, R.W., 1994. Determination of femtogram quantities of protactinium in geologic samples by thermal ionization mass spectrometry. *Anal. Chem.* 66, 1044-1049.
- Poinsot, C., Baeyens, B. y Bradbury, M.H., 1999. Experimental studies of Cs, Sr, Ni and Eu sorption on Na-illite and the modelling of Cs sorption, PSI Bericht Nr. 99-06, pp. 61.
- Pusch, R., 1999. Clay colloid formation and release from MX-80 buffer. Report SKB TR 99-31. Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Company (SKB), Estocolmo, Suecia.
- Righetto, L., Bidoglio, G., Azimonti, G. y Bellobono, I.R., 1991. Competitive actinide interactions in colloidal humic acid-mineral oxide systems. *Environ. Sci. Technol.* 25, 1913-1919.
- Rajo, I., Seco, F., Rovira, M., Giménez, J., Cervantes, G., Marta, V. y de Pablo, J., 2009. Thorium sorption onto magnetite and ferrihydrite in acidic conditions. *J. Nucl. Mater.* 385, 474-478.
- Schindler, P.W., Liechti, P. y Westall, J.C., 1987. Adsorption of copper, cadmium and lead from aqueous solution to the kaolinite/water interface. *Neth. J. Agric. Sci.* 35, 219-230.
- Shaviv, S. y Mattigod, S.V., 1985. Cation exchange equilibria in soils expressed as cation-ligand complex formation. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 49, 569-573.
- Smoluchowski, M., 1921. in: Graetz, L. (Ed.), *Handbuch der Elektrizität und des Magnetismus*, Barth, Leipzig, pp. 366-428.
- Sorensen, C.M., 1997. in: Birdi, K.S. (Ed.), *Handbook of Surface and Colloid Chemistry*. CRC Press, Boca Raton, pp. 533.
- Sposito, G., 1981. *The Thermodynamics of Soil Solution*, Oxford University Press, Oxford.
- Stumm, W., Huang, C.P. y Jenkins, S.R., 1970. Specific chemical interactions affecting the stability of dispersed systems. *Croat. Chem. Acta* 42, 223-244.
- Tournassat, C., Bizi, M., Braibant, G. y Crouzet, C., 2011. Influence of montmorillonite tactoid size on Na–Ca cation exchange reactions. *J. Colloid Interface Sci.* 364, 443-454.
- Tournassat, C., Gailhanou, H., Crouzet, C., Braibant, G., Gautier, A., Lassin, A., Blanc, P. y Gaucher, E.C., 2007. Two cation exchange models for direct and inverse modelling of solution major cation composition in equilibrium with illite surfaces. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 1098-1114.
- van der Lee, J., 1999. *CHESS: CHemical Equilibrium of Species and Surfaces*.
- Villar, M.V., Pérez, L., Martín, P.L., Pelayo, M., Fernández, A.M., Garralón, A., Cuevas, J., Leguey, S., Caballero, E., Huertas, F.J., Jiménez, C., Linares, J., Reyes, E., Delgado, A., Fernández-Soler, J.M. y Astudillo, J., 2006. The study of Spanish clays for their use as sealing materials in nuclear waste repositories: 20 years of progress. *Journal of Iberian Geology* 32, 15-36.
- Waggener, W.C., 1958. Measurement of the absorption spectra of neptunium ions in heavy water solution from 0.35 to 1.85  $\mu$ . *J. Phys. Chem.* 62, 382-383.
- Yariv, S. y Cross, H., 1979. *Geochemistry of Colloid Systems for Earth Sciences*. Chapter 2, Springer-Verlag.

Zavarin, M., Turner, G.D. y Westall, J.C., 2004. FIT4FD. Modification of the Program FITEQL to Facilitate Rapid Evaluation of Complex Datasets, Livermore (CA).

## Capítulo III. Estabilidad de coloides de ilita



### III.1 Objetivos

El objetivo general de este capítulo es evaluar el efecto del pH, la fuerza iónica y el catión de cambio mayoritario en la estabilidad de los coloides de illita. También se evaluará si la agregación de los coloides de illita y montmorillonita FEBEX (*mont.FEBEX*) es reversible, analizando en particular el efecto de la fuerza iónica.

Para ello, se plantean los siguientes objetivos puntuales:

*i)* Estudiar el potencial- $\zeta$  y el tamaño medio de los coloides de illita natural e illita intercambiada en Na (illita-Na) en un amplio intervalo de pH y fuerza iónica.

*ii)* Estudiar la cinética de agregación de los coloides de illita natural e illita-Na tras la modificación de las condiciones de pH y fuerza iónica.

*iii)* Estudiar, a través de la medida de la distribución de tamaño, la cinética de desagregación de los coloides de illita y mont.FEBEX, proporcionando condiciones favorables a la estabilidad coloidal, a través de la disminución de la fuerza iónica en el sistema.

### III.2 Antecedentes bibliográficos

La estabilidad coloidal de la illita se ha estudiado muy poco en comparación con la de la caolinita o de la montmorillonita.

Kosmulski (2009) recoge hasta 20 estudios relacionados con el potencial- $\zeta$  de montmorillonita y hasta 40 de caolinita. Sin embargo, solo recoge 3 estudios que incluyen datos de potencial- $\zeta$  de la illita. Dos de ellos indican que la illita presenta potencial negativo en todo el intervalo de pH (Du et al., 1997; Sondi et al., 1996) mientras que Hu et al. (2003) determinan un  $pH_{PIE}$  de 2.4. No hay estudios consistentes del potencial- $\zeta$  en amplias condiciones de pH y fuerza iónica.

Los estudios llevados a cabo en caolinita y montmorillonita indican que el potencial- $\zeta$  de estas arcillas es constante en un intervalo bastante amplio en torno a pH neutro (Benna et al., 1999; Li et al., 2003; Thomas et al., 1999) y que es independiente de la fuerza iónica en electrolitos monovalentes (García-García et al., 2007; Novich y Ring, 1984) salvo a fuerza iónica muy elevada ( $I > 0.1$  M) (Kosmulski y Dahlsten, 2006).

La relación entre el potencial zeta de los coloides de illita y su estado de agregación no ha sido evaluada hasta ahora, y tampoco se ha estudiado si la composición del complejo de cambio afecta a la carga superficial.

En cuanto a la agregación de los coloides de arcilla en general, se ha demostrado que la teoría DLVO no es capaz de explicar satisfactoriamente la estabilidad de la suspensión (Missana y Adell, 2000). Esto es debido a que los coloides de arcilla presentan dos tipos de carga con distinto origen: la carga permanente negativa en la superficie planar y la carga dependiente del pH de los bordes de las láminas de arcilla (sitios  $\equiv\text{SOH}$ ). Por lo tanto, en las arcillas, existen dos tipos de interacción que pueden dar lugar a agregación: interacción

superficie-superficie, que depende mayormente de la fuerza iónica, ya que esta afecta al espesor de la doble capa; e interacción borde-superficie, que depende del pH ya que la protonación/desprotonación de los sitios  $\equiv\text{SOH}$  determina la carga de los bordes (Delhorme et al., 2010; Lagaly, 2006; Yan et al., 2011).

Existen estudios que han evaluado el efecto de la fuerza iónica en la agregación de los coloides de ilita, mediante determinación de la absorbancia de las suspensiones (Hesterberg y Page, 1990a, b), y mediante determinación del tamaño medio de partícula (Jiang et al., 2012; Novich y Ring, 1984; Novich y Ring, 1985). Por lo general se observa un incremento de la agregación con la fuerza iónica, y que el efecto es mayor en electrolitos divalentes que en monovalentes. El comportamiento de agregación no ha sido evaluado a pH menor de 5 en estudios anteriores.

Finalmente, hay un gran número de estudios en la literatura que tratan sobre la agregación de todo tipo de coloides de arcilla, pero no hay casi datos en relación al proceso inverso: la desagregación de los coloides, que puede tener relevancia en la migración de contaminantes. En particular, en el ámbito de los almacenamientos de residuos radiactivos, este tema es de interés y se está estudiando en proyectos internacionales. La evaluación del comportamiento de estos tipos de almacenamiento, requiere el entendimiento de procesos que pueden ocurrir a muy largo plazo. Por ejemplo, en Suecia se plantea construir el repositorio en una zona donde las aguas subterráneas son muy salinas, debido a la influencia marina. En estas condiciones los coloides no se considerarían vectores de contaminación muy relevantes, ya que en las condiciones actuales no serían estables. Sin embargo, a muy largo plazo, se prevén eventos de glaciación/de-glaciación que aportarían a las aguas subterráneas aguas muy diluidas. En este contexto, es importante conocer hasta qué punto la agregación de un sistema coloidal es reversible.

### III.3 Efecto de pH y fuerza iónica en el potencial- $\zeta$ y el tamaño medio de coloides de ilita

En la **Figura III.1** se representa **(a)** el potencial- $\zeta$  y **(b)** el tamaño medio de las partículas medido por PCS en función del pH en una suspensión de ilita natural (no intercambiada) y en una suspensión de ilita intercambiada con el catión Na (ilita-Na). Las medidas se realizaron a distintas fuerzas iónicas ( $10^{-1}$ ,  $10^{-2}$  y  $10^{-4}$  M en  $\text{NaClO}_4$ ), como se muestra en la **Figura III.1**.

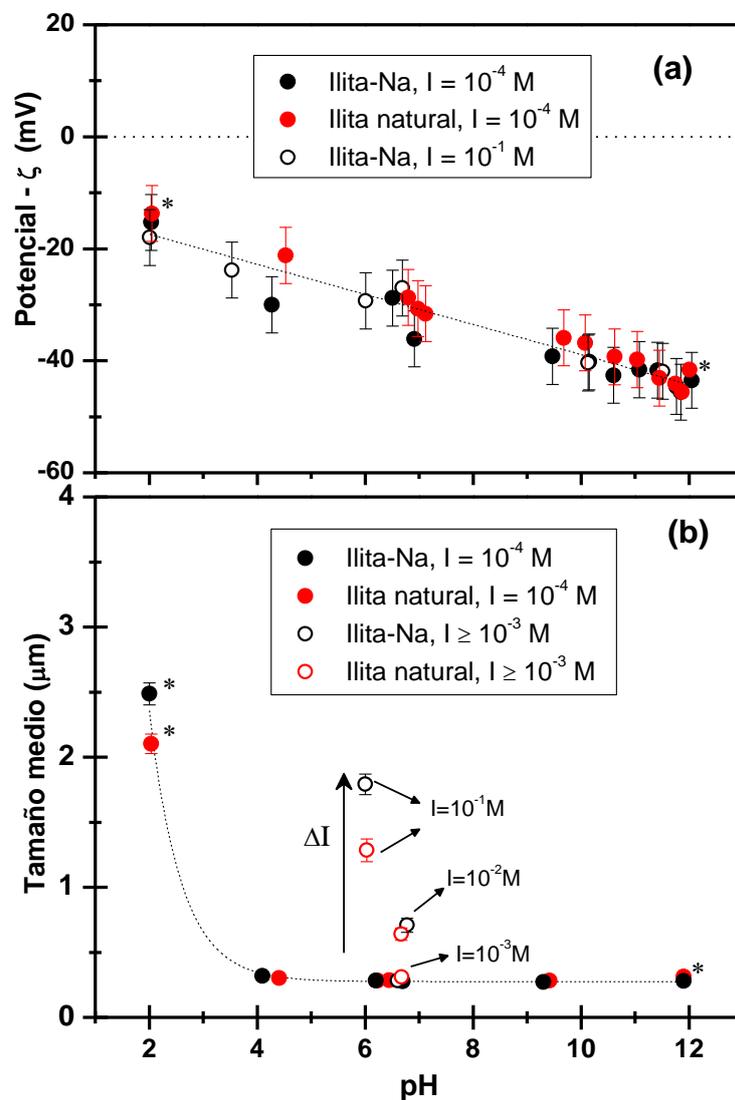
Se observa un potencial- $\zeta$  negativo en todo el intervalo de pH estudiado (**Figura III.1a**), lo que indica que el  $\text{pH}_{\text{PIE}}$  (en el caso de que lo haya) es menor de pH 2, de acuerdo con lo observado por otros autores (Du et al., 1997; Sondi et al., 1996). Además el potencial- $\zeta$  (en valor absoluto) presenta una tendencia decreciente con el pH, tomando valores de -46 a -14 mV, lo que indica que los sitios  $\equiv\text{SOH}$  de la ilita tienen un papel determinante en el potencial.

No se observa un efecto claro de la fuerza iónica ya que las diferencias entre los valores medidos a  $10^{-4}$  y  $10^{-2}$  M se encontrarían dentro del error experimental. Esto se corresponde con lo indicado en estudios previos en ilita (Horikawa et al., 1988), y que fue observado de la misma manera en montmorillonita y caolinita (García-García et al., 2007; Novich y Ring, 1984).

La composición del complejo de cambio (ilita natural e ilita-Na) no influye sustancialmente en el potencial- $\zeta$  (**Figura III.1a**).

El tamaño medio mínimo (**Figura III.1b**) de las partículas de ilita es  $278.9 \pm 3.5$  nm. En este caso, se considera que los coloides de ilita se encuentran desagregados.

El tamaño aumenta con la fuerza iónica a partir de  $10^{-2}$  M (en  $\text{NaClO}_4$ ) a pH 6-7, alcanzando los 2486 nm a fuerza iónica  $10^{-1}$  M. En el estudio de Jiang et al. (2012), la estabilidad de los coloides de ilita se vio afectada a partir de fuerza iónica  $3.4 \times 10^{-2}$  M. Esto está en consonancia con lo observado en este estudio, aunque el resultado no es directamente comparable ya que se midió en electrolito NaCl a pH 5.5. Hesterberg y Page (1990a) indican un valor crítico de fuerza iónica  $5.5 \times 10^{-3}$  M en  $\text{NaClO}_4$  para la agregación de los coloides de ilita a pH 5.8.



**Figura III.1.** (a) Potencial- $\zeta$  y (b) tamaño medio de coloides de ilita-Na e ilita natural en función del pH a diferentes fuerzas iónicas en  $\text{NaClO}_4$ . \*La fuerza iónica en las muestras a pH 2 y pH 12 ascendió a  $4 \times 10^{-2}$  M y  $2 \times 10^{-2}$  M, respectivamente.

A fuerza iónica de  $10^{-4}$  M, el tamaño se mantiene constante en el intervalo de pH entre 4 y 10. A pH 2 y a pH 12, la modificación del pH también supone el incremento de la fuerza iónica ( $I = 4 \times 10^{-2}$  M y  $2 \times 10^{-2}$  M, respectivamente), con lo no se puede comparar directamente con los datos a  $I = 10^{-4}$  M. Sin embargo, se observa que la suspensión se encuentra agregada a pH 2 con un tamaño medio de partícula de 2-2.5  $\mu\text{m}$ , mientras que a pH 12 las partículas permanecen desagregadas a pesar de la fuerza iónica. Esto indica que cuanto mayor es el pH, mayor es la fuerza iónica necesaria para desestabilizar la suspensión.

Este hecho está de acuerdo con los datos de potencial- $\zeta$  (**Figura III.1a**), cuyo valor absoluto disminuye cuanto menor es el pH. A pH más básico, los sitios  $\equiv\text{SOH}$  (que se encuentran en los bordes de las láminas) están desprotonados, y las fuerzas de repulsión entre los bordes y las superficies planares con carga negativa permanente mantienen las partículas desagregadas.

### III.4 Cinéticas de agregación de coloides de ilita

Se determinó la cinética de agregación los coloides de ilita-Na e ilita natural tras la modificación del pH (entre 2 y 12) o la fuerza iónica (entre  $10^{-4}$  y  $10^{-1}$  M en  $\text{NaClO}_4$ ) en el sistema, a través de medidas de PCS.

En la **Figura III.2** se representa la evolución del tamaño medio en función del tiempo transcurrido desde que se introduce la modificación de pH o fuerza iónica en el sistema. Se parte de una suspensión coloidal de ilita con las condiciones iniciales de pH 6.2 y fuerza iónica  $10^{-4}$  M. Bajo estas condiciones, la suspensión (tanto de ilita-Na como de ilita natural) es estable (como se observa en la **Figura III.1**), con un tamaño medio de partícula de  $278.9 \pm 3.5$  nm.

Se observa que la modificación del pH a los valores de 4.1, 6.7, 9.3 y 11.9 no induce cambios en el tamaño medio de partícula (representado en la **Figura III.2** por una recta), lo que indica que no se ha producido una desestabilización del sistema. Tampoco se han observado cambios en el tamaño medio con el incremento de la fuerza iónica a  $10^{-3}$  M.

Sin embargo, tanto en ilita-Na como en ilita natural, el incremento de la fuerza iónica de  $10^{-4}$  a  $10^{-2}$  M produce la desestabilización del sistema, con un aumento lento del tamaño medio de partícula hasta alcanzarse el tamaño máximo transcurridos unos 25 minutos de la modificación (991 nm en ilita-Na, 743 nm en ilita natural). El incremento de la fuerza iónica hasta  $10^{-1}$  M induce la desestabilización inmediata de la suspensión alcanzándose el tamaño máximo a los 6 minutos (1355 nm en ilita-Na, 1231 nm en ilita natural).

La acidificación del sistema hasta pH 2 produce una agregación rápida de las partículas de ilita (tanto natural como ilita-Na) hasta alcanzarse un tamaño máximo de alrededor de 1750-1800 nm transcurridos en torno a 10-15 minutos. A este pH, la acidificación del sistema supone a su vez el incremento de la fuerza iónica hasta  $4 \times 10^{-2}$  M (por la adición de HCl), por lo que la agregación puede deberse a un efecto combinado de modificación de pH y fuerza iónica. Sin embargo, el incremento del pH hasta pH 11.9, que también supuso un aumento de la fuerza iónica a  $2 \times 10^{-2}$  M, no produjo la desestabilización del sistema. Esto confirma el efecto del pH en la estabilidad de las partículas de ilita, que se observó también en el **Apartado III.3**.

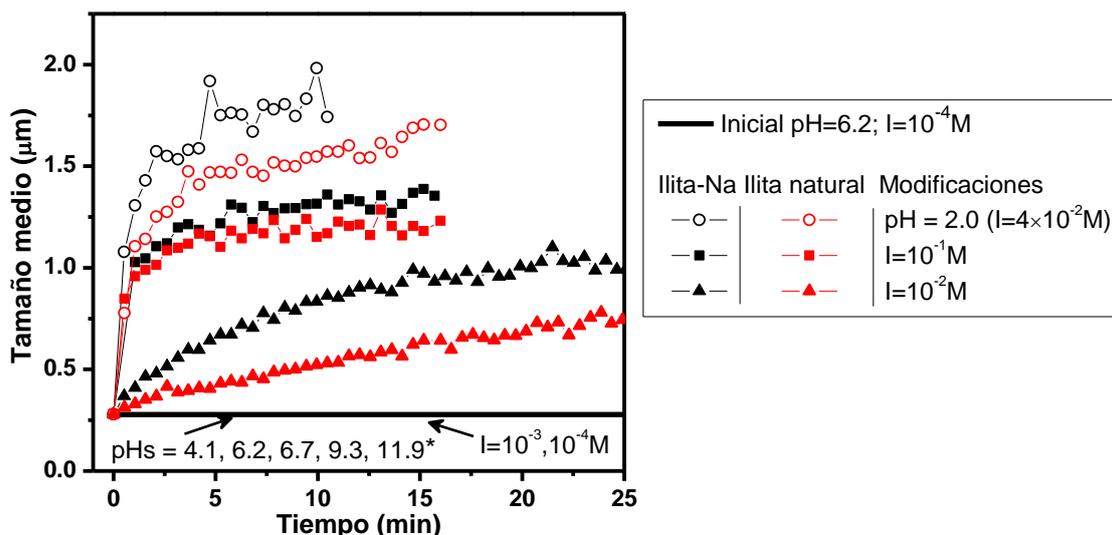


Figura III.2. Tamaño medio de los coloides de ilita-Na e ilita natural función del tiempo transcurrido desde la modificación de pH o fuerza iónica I de la suspensión (\*a pH 11.9, I=2×10<sup>-2</sup> M).

Por lo tanto, los factores combinados de alta fuerza iónica y pH ácido favorecen la desestabilización de la suspensión de ilita. La fuerza iónica elevada produce la compresión de la doble capa difusa asociada a la carga permanente negativa en la superficie planar, disminuyendo las fuerzas de repulsión entre superficies (se favorece la interacción superficie-superficie). A pH ácido, los sitios ≡SOH (en los bordes) se encuentran cargados positivamente, pudiendo interactuar con las superficies planares con carga negativa (se favorece la interacción borde-superficie). En ambos casos se favorece la agregación.

La Figura III.2 muestra que, por lo general, los coloides de ilita-Na alcanzan tamaños superiores que los de ilita natural, para las mismas condiciones químicas en los tiempos experimentales evaluados. Esto se puede deber a que en la ilita intercambiada con Na, el catión Na<sup>+</sup> está contrarrestando en mayor medida la carga negativa de la ilita, y disminuyendo

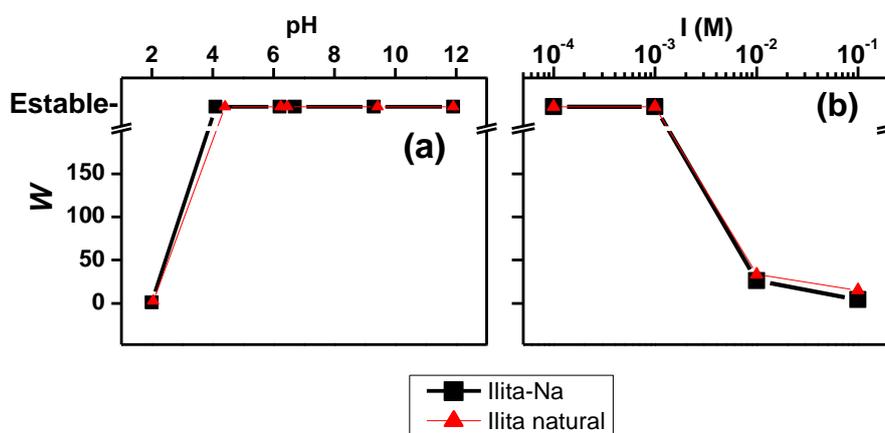


Figura III.3. Ratio de estabilidad W para cada test de cinética, en función de (a) pH y (b) fuerza iónica en coloides de ilita-Na e ilita natural (condiciones iniciales de pH 6.2 y fuerza iónica 10<sup>-4</sup> M; \*pH 2 y pH 12 suponen fuerza iónica de 4×10<sup>-2</sup> y 2×10<sup>-2</sup> M respectivamente).

con ello las fuerzas de repulsión entre partículas. De la misma manera explican Hesterberg y Page (1990a) la mayor estabilidad que observaron de ilita-Na respecto de ilita-K. En este caso, el cation  $K^+$  que presenta más afinidad por las superficies de ilita, estaría neutralizando parte de la carga negativa que no es neutralizada en la ilita-Na.

Los ratios de estabilidad ( $W$ ) calculados para cada test (según lo descrito en el **Apartado II.2.3**, Ecuación II.5) se representan en función del pH y la fuerza iónica en la **Figura III.3**. Se observa como  $W$  sólo desciende a pH extremadamente ácido (pH 2) y a fuerza iónica mayor de  $10^{-3}$  M, presentando los coloides de ilita natural una estabilidad ligeramente mayor que los coloides de ilita-Na.

### III.5 Desagregación de coloides de ilita y mont.FEBEX

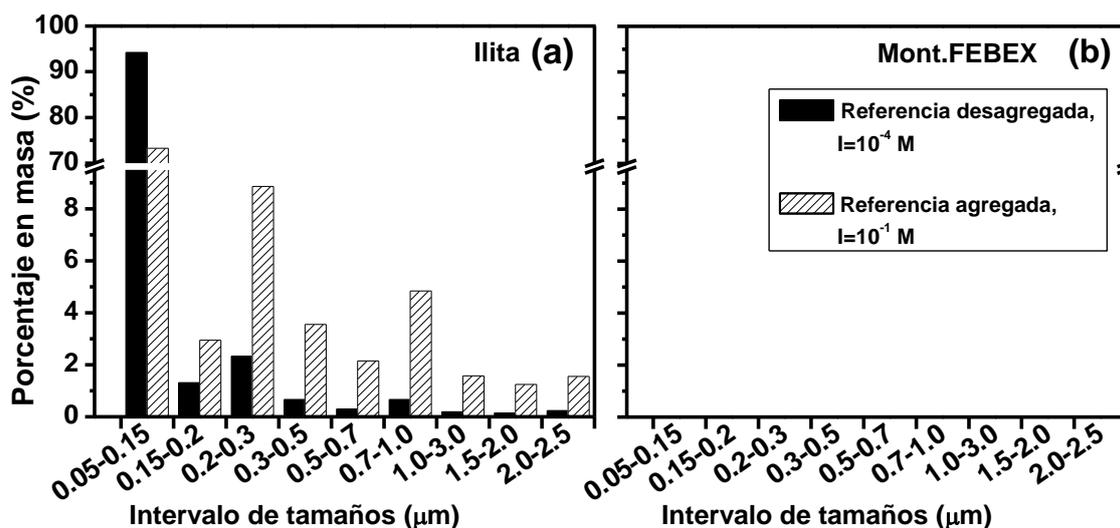
La desagregación de los coloides de ilita-Na y mont.FEBEX-Na se estudió a través de la medida de distribución de tamaño (mediante SPC) a fuerzas iónicas decrecientes, a un pH fijo entre 6 y 7.

Las características de las suspensiones analizadas se resumen en la **Tabla III.1**. En resumen, a partir de los coloides desagregados ( $I=10^{-4}$ M) se prepararon dos “suspensiones madre agregadas” a dos niveles de agregación distintos (fuerza iónica  $10^{-1}$  y  $10^{-2}$  M). Estas suspensiones se diluyeron para obtener muestras a distintas fuerzas iónicas, en las que se midió la distribución de tamaños transcurridas 24 horas. Paralelamente, se midió la distribución de tamaños en las suspensiones madre iniciales diluidas con el electrolito a su propia fuerza iónica, para igualar la concentración de coloides con la de las otras muestras.

**Tabla III.1.** Características de las suspensiones medidas en el estudio de desagregación de coloides de ilita y mont.FEBEX

<b>Ilita-Na</b>				
Nombre de la muestra	Inicial (madre)		Final (muestra)	
	$I_{ini}$ (M)	$[col]_{ini}$ ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	$I_{final}$ (M)	$[col]_{final}$ ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
Referencia Ili $10^{-1}$	$10^{-1}$	18400	$10^{-1}$	18.5
Ili $10^{-1} \rightarrow 10^{-2}$			$10^{-2}$	18.5
Ili $10^{-1} \rightarrow 10^{-3}$			$10^{-3}$	18.5
Ili $10^{-1} \rightarrow 10^{-4}$			$10^{-4}$	18.5
Referencia Ili $10^{-2}$	$10^{-2}$	18400	$10^{-2}$	18.5
Ili $10^{-2} \rightarrow 10^{-4}$			$10^{-4}$	18.5
<b>Mont.FEBEX-Na</b>				
Nombre de la muestra	Inicial (madre)		Final (muestra)	
	$I_{ini}$ (M)	$[col]_{ini}$ ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	$I_{final}$ (M)	$[col]_{final}$ ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
Referencia Mont $10^{-1}$	$10^{-1}$	50000	$10^{-1}$	125
Mont $10^{-1} \rightarrow 10^{-2}$			$10^{-2}$	125
Mont $10^{-1} \rightarrow 10^{-3}$			$10^{-3}$	125
Mont $10^{-1} \rightarrow 10^{-4}$			$10^{-4}$	125
Referencia Mont $10^{-2}$	$10^{-2}$	50000	$10^{-2}$	125
Mont $10^{-2} \rightarrow 10^{-4}$			$10^{-4}$	125

\*[col] se refiere a concentración de coloides



**Figura III.4.** Distribución de tamaños de coloides de (a) ilita y (b) mont.FEBEX a fuerza iónica  $10^{-1}$  M como referencia de estado de máxima agregación y a fuerza iónica  $10^{-4}$  M como referencia de estado desagregado (pH entre 6 y 7).

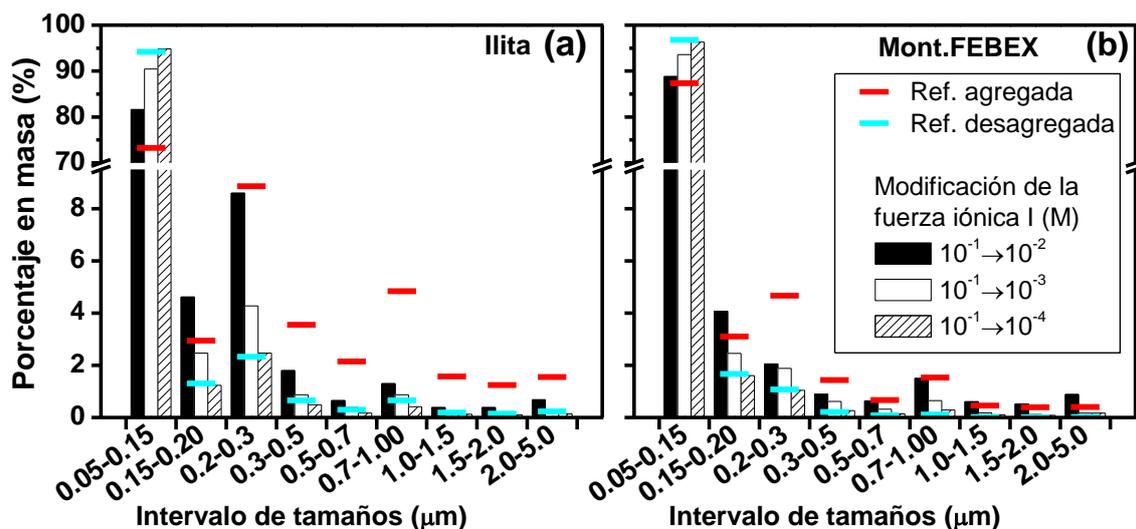
En la **Figura III.4** se muestra la distribución de tamaños (porcentaje en masa de coloides en cada uno de los intervalos de tamaño) de suspensiones de ilita y mont.FEBEX a fuerza iónica  $10^{-1}$  y  $10^{-4}$  M. Estas suspensiones serán consideradas como muestras de referencia en estado agregado ( $I=10^{-1}$ ) y en estado desagregado ( $I=10^{-4}$  M).

Se puede observar que en la suspensión de ilita desagregada (**Figura III.4a**), los coloides de tamaño entre 0.05 y 0.15  $\mu\text{m}$  suponen el 94% de la masa coloidal de la suspensión. Después, los coloides entre 0.2 y 0.3  $\mu\text{m}$  constituyen el 2.3% de la masa mientras que los coloides en el resto de los intervalos de mayor tamaño son prácticamente inexistentes (<1%).

En la suspensión de ilita agregada a fuerza iónica  $10^{-1}$  M (**Figura III.4a**), se observa un porcentaje mucho más bajo de los coloides más pequeños (73% entre 0.05 y 0.15  $\mu\text{m}$ ), en favor de los coloides entre 0.2 y 0.3  $\mu\text{m}$ , que constituyen el 8.9% de la masa de la suspensión. El porcentaje de masa coloidal en los intervalos de mayor tamaño supera el 1% en la ilita agregada. En el **Apartado III.3**, se determinó un tamaño medio de coloides de ilita a fuerza iónica  $10^{-1}$  M de alrededor de 1.4-1.9  $\mu\text{m}$ . Esta diferencia entre lo determinado por PCS y SPC, se debe probablemente a las distintas concentraciones de coloides requeridas por cada una de las técnicas (PCS 200  $\mu\text{g L}^{-1}$ , SPC 18  $\mu\text{g L}^{-1}$ ). La agregación de coloides aumenta con la concentración al aumentar la probabilidad de choque entre las partículas (O'melia, 1995); (Friedlander, 2000).

En la **Figura III.4b** se observa que la suspensión de mont.FEBEX a fuerza iónica de  $10^{-4}$  M presenta un 97% de la masa coloidal entre 0.05 y 0.15  $\mu\text{m}$ , lo que indica un grado mayor de desagregación que la suspensión de ilita en las mismas condiciones. La muestra de mont.FEBEX agregada de referencia ( $I=10^{-1}$  M) también presenta menor agregación que la suspensión de ilita en las mismas condiciones, con un 87% de la masa coloidal entre 0.05 y 0.15  $\mu\text{m}$ .

Tanto en las suspensiones de mont.FEBEX como en las de ilita se observa que, bajo condiciones de alta agregación (*referencia agregada* a  $I=10^{-1}$  M en **Figura III.4**), todavía un elevado porcentaje de partículas se mantienen en tamaño coloidal (<1  $\mu\text{m}$ ): 96 % de la masa



**Figura III.5.** Desagregación de (a) ilita y (b) mont.FEBEX tras 24 horas, en función de la fuerza iónica, desde estado de agregación a  $0.1\text{ M}$ , a pH constante entre 6 y 7 (para facilitar la comparación, se incluye la distribución de tamaños de la muestra referencia agregada  $-I=0.1\text{M}-$  y de la muestra referencia desagregada  $-I=10^{-4}\text{M}-$  de la Figura III.4).

de partículas de ilita y 99 % de mont.FEBEX. También un elevado porcentaje de la masa permanece en el intervalo de menor tamaño ( $0.05\text{-}0.15\ \mu\text{m}$ ): 73% en ilita y 87 % en mont.FEBEX. Esto tiene importantes consecuencias en la migración de los coloides: incluso bajo condiciones propicias para la desestabilización de los coloides, un alto porcentaje de partículas podría permanecer en suspensión y moverse con el agua a través del medio.

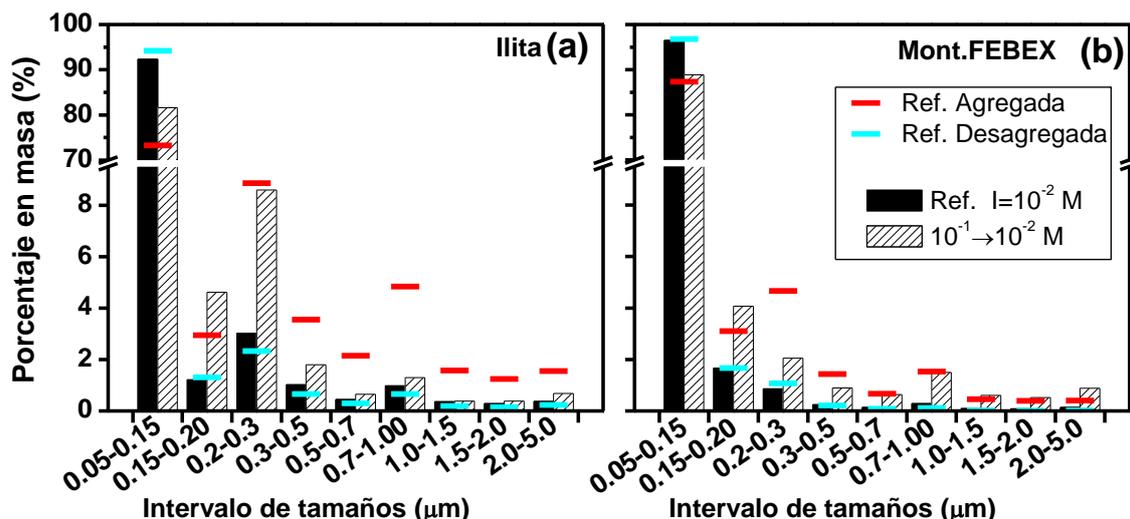
La **Figura III.5** muestra la distribución de tamaños transcurridas 24 horas de la disminución de la fuerza iónica (hasta  $10^{-2}$ ,  $10^{-3}$  y  $10^{-4}\text{ M}$ ) de las suspensiones previamente agregadas a fuerza iónica  $10^{-1}\text{M}$ , de (a) ilita y (b) mont.FEBEX.

En ilita (**Figura III.5a**), se observa que a medida que la fuerza iónica disminuye, aumenta el porcentaje de masa coloidal entre  $0.05$  y  $0.15\ \mu\text{m}$  (82%, 90% y 95% en  $10^{-2}$ ,  $10^{-3}$  y  $10^{-4}\text{ M}$  respectivamente) mientras que disminuye el porcentaje de masa coloidal de tamaño más grande (entre  $0.2$  y  $0.3\ \mu\text{m}$ : 8.6 %, 4.3%, 2.5%; y entre  $0.7$  y  $1\ \mu\text{m}$ : 1.3 %, 0.9%, 0.4% en  $10^{-2}$ ,  $10^{-3}$  y  $10^{-4}\text{ M}$  respectivamente). Esto indica que la suspensión de ilita agregada a  $10^{-1}\text{M}$  se desagrega progresivamente con la disminución de la fuerza iónica en un periodo de 24 horas. Además se observa que en la muestra a  $10^{-4}\text{M}$ , se ha alcanzado el estado inicial de la muestra desagregada de referencia. Esto indica que si se reduce a fuerza iónica final muy baja, la desagregación completa ocurre en un intervalo de tiempo reducido (horas).

La misma tendencia se observa en las suspensiones de mont.FEBEX (**Figura III.5b**).

La **Figura III.6** muestra, para (a) ilita y (b) mont.FEBEX, la distribución de tamaños de una suspensión agregada a fuerza iónica  $10^{-2}\text{M}$  (referencia  $I=10^{-2}\text{M}$ ) junto con la distribución de tamaños de la suspensión cuya fuerza iónica fue modificada de  $10^{-1}$  a  $10^{-2}\text{M}$ , transcurridas 24 horas de la modificación.

Se observa que, en la suspensión de ilita de referencia a fuerza iónica de  $10^{-2}\text{ M}$ , el porcentaje de masa coloidal en el intervalo de menor tamaño ( $0.05\text{-}0.15\ \mu\text{m}$ ) es del 92% mien-



**Figura III.6.** Distribución de tamaños a fuerza iónica  $0.01\text{ M}$  de coloides de (a) ilita y (b) mont.FEBEX, provenientes de madre agregada a  $0.1\text{ M}$  o a  $0.01\text{ M}$ , a pH constante entre 6 y 7 (para facilitar la comparación, se incluye la distribución de tamaños de la muestra referencia agregada  $I=0.1\text{ M}$ - y de la muestra referencia desagregada  $I=10^{-4}\text{ M}$ - de la Figura III.4).

tras que los coloides entre  $0.2$  y  $0.3\ \mu\text{m}$  suponen el 3% de la masa. Se trata, como se esperaba, de un estado de agregación intermedio entre la distribución de referencia agregada ( $I=10^{-1}\text{ M}$ ) y desagregada ( $I=10^{-4}\text{ M}$ ).

La suspensión de ilita cuya fuerza iónica fue modificada de  $10^{-1}$  a  $10^{-2}\text{ M}$  (Figura III.6a), presenta un 81% de masa coloidal en el intervalo de menor tamaño ( $0.05\text{-}0.15\ \mu\text{m}$ ) y un 8.6% entre  $0.2$  y  $0.3\ \mu\text{m}$ . Esto indica que se ha producido una desagregación de los coloides desde el estado agregado a fuerza iónica  $0.1\text{ M}$  (referencia agregada), en el periodo considerado de 24 horas, disminuyendo las partículas de mayor tamaño ( $>0.2\ \mu\text{m}$ ) en favor de aquellas de menor tamaño ( $<0.2\ \mu\text{m}$ ).

Sin embargo, de la comparación de la distribución de la suspensión referencia a  $10^{-2}\text{ M}$  y la distribución de la suspensión  $10^{-1}\rightarrow 10^{-2}\text{ M}$  (Figura III.6a), se observa que el proceso de desagregación no ha sido completo en el tiempo considerado (24 horas). En general, se observa un mayor estado de agregación en la ilita  $10^{-1}\rightarrow 10^{-2}\text{ M}$  que en la ilita de referencia  $10^{-2}\text{ M}$ . Esto indica que en este caso la agregación no es del todo reversible, o bien que se requiere más tiempo para la reversibilidad completa.

De nuevo, se observa la misma tendencia general de desagregación en los coloides de mont.FEBEX-Na (Figura III.6b).

Los resultados mostrados en las Figuras III.5 y III.6 indican que, para un mismo tiempo considerado (24 horas), la desagregación completa de los coloides de ilita y mont.FEBEX se favorece con un descenso más grande de la fuerza iónica (por ejemplo de  $10^{-1}$  a  $10^{-4}\text{ M}$ ). Con disminución más ligera de la fuerza iónica (por ejemplo, de  $0.1$  a  $10^{-2}\text{ M}$ ), la desagregación completa de los coloides (en el caso de que fuera posible) precisaría de un tiempo más largo.

### III.6 Resumen y conclusiones

Se determinó que tanto el potencial- $\zeta$  de los coloides de ilita como su tamaño medio están afectados por el pH del medio acuoso. A medida que disminuye el pH, los sitios  $\equiv\text{SOH}$  de los bordes se protonan, haciendo posible la interacción borde(positivo)-superficie planar(negativa) y favoreciendo la agregación. El aumento de la fuerza iónica también disminuyó la estabilidad de los coloides (con  $I \geq 0.01 \text{ M}$ ), ya que disminuye el espesor de la doble capa asociada a las superficies planares y con ello la repulsión entre partículas. A menor pH, menor fuerza iónica fue necesaria para la desestabilización del sistema. Es decir, la concentración crítica de electrolito (a partir de la que se produce agregación) depende del pH.

Se determinaron las cinéticas de agregación y los ratios de estabilidad. La agregación más rápida se observó con la combinación de pH muy ácido y elevada fuerza iónica (pH 2,  $I = 0.04 \text{ M}$ ). Se observó agregación más rápida de los coloides de ilita intercambiados con Na, lo que puede ser atribuido a una mayor compensación de la carga negativa, que contribuye a disminuir las fuerzas de repulsión entre partículas.

El estudio de la desagregación de los coloides de ilita y mont.FEBEX, a pH 6-7, indicó que, a partir de un estado agregado, se produce una desagregación gradual con la disminución de la fuerza iónica. Para un tiempo de desagregación determinado (24 horas), la distribución de tamaños final a una misma fuerza iónica dependió de su estado de agregación anterior. Esto indica que el proceso de agregación no es completamente reversible o bien que la cinética de desagregación es más lenta. Es necesario estudiar la desagregación de los coloides en función del pH, lo que podría dar información acerca de la reversibilidad de las interacciones de tipo borde-superficie entre coloides de arcilla.

Estos estudios de agregación/desagregación tienen una implicación directa en la migración de los coloides en el medio ambiente: por un lado, las condiciones de alta fuerza iónica ( $>10^{-2} \text{ M}$ ) y pH muy ácido ( $<3$ ) favorecen la agregación de coloides de ilita dificultando su migración; por otro lado, aún en condiciones muy favorables para la agregación, un considerable porcentaje de la masa de arcilla puede permanecer en tamaño coloidal pudiendo moverse con el agua en el sistema y actuar como vehículo de contaminantes adsorbidos en su superficie.

En escenarios con fuerza iónica elevada, como puede ser un AGP emplazado cerca de agua marina, la desagregación de coloides de arcilla se producirá en el momento en que la fuerza iónica disminuya. Sin embargo, para determinar la reversibilidad completa del proceso de agregación por acción de la fuerza iónica, son necesarios también estudios a tiempos más largos. Parece demostrarse que cuanto más baja sea la fuerza iónica final cuanto más rápido será el proceso de desagregación.

### III.7 Referencias

- Benna, M., Kbir-Arighuib, N., Magnin, A. y Bergaya, F., 1999. Effect of pH on rheological properties of purified sodium bentonite suspensions. *J. Colloid Interf. Sci.* 218, 442-455.

- Delhorme, M., Labbez, C., Caillet, C. y Thomas, F., 2010. Acid-base properties of 2:1 clays. I. Modeling the role of electrostatics. *Langmuir* 26, 9240–9249.
- Du, Q., Sun, Z., Forsling, W. y Tang, H., 1997. Acid–base properties of aqueous illite surfaces. *J. Colloid Interf. Sci.* 187, 221-231.
- Friedlander, S.K., 2000. *Smoke, Dust, and Haze: Fundamentals of Aerosol Dynamics*, Oxford University Press, New York.
- García-García, S., Wold, S. y Jonsson, M., 2007. Kinetic determination of critical coagulation concentrations for sodium- and calcium-montmorillonite colloids in NaCl and CaCl<sub>2</sub> aqueous solutions. *J. Colloid Interf. Sci.* 315, 512-519.
- Hesterberg, D. y Page, A.L., 1990a. Critical Coagulation Concentrations of Sodium and Potassium Illite as Affected by pH. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 54, 735-739.
- Hesterberg, D. y Page, A.L., 1990b. Flocculation Series Test Yielding Time-Invariant Critical Coagulation Concentrations of Sodium Illite. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 54, 729-735.
- Horikawa, Y., Murray, R.S. y Quirk, J.P., 1988. The Effect of Electrolyte Concentration on the Zeta Potentials of Homoionic Montmorillonite and Illite. *Colloids Surf.* 32, 181-195.
- Hu, Y., Liu, X. y Xu, Z., 2003. Role of crystal structure in flotation separation of diaspore from kaolinite, pyrophyllite and illite. *Miner. Eng.* 16, 219.
- Jiang, C.-L., Séquaris, J.-M., Vereecken, H. y Klumpp, E., 2012. Effects of inorganic and organic anions on the stability of illite and quartz soil colloids in Na-, Ca- and mixed Na–Ca systems. *Colloids Surf., A* 415, 134-141.
- Kosmulski, M., 2009. *Surface charging and points of zero charge*, CRC Press, Boca Raton.
- Kosmulski, M. y Dahlsten, P., 2006. High ionic strength electrokinetics of clay minerals. *Colloids Surf., A* 291, 212-218.
- Lagaly, G., 2006. Colloid clay science, in: Bergay, F., Theng, B.K.G., Lagaly, G. (Eds.), *Handbook of Clay Science*. Elsevier, Amsterdam, pp. 141–245.
- Li, H., Wei, S., Qing, C. y Yang, J., 2003. Discussion on the position of the shear plane. *J. Colloid Interf. Sci.* 258, 40-44.
- Missana, T. y Adell, A., 2000. On the applicability of DLVO theory to the prediction of clay colloids stability. *J. Colloid Interface Sci.* 230, 150-156.
- Novich, B.E. y Ring, T.A., 1984. Colloid stability of clays using photon-correlation spectroscopy. *Clays Clay Miner.* 32, 400-406.
- Novich, B.E. y Ring, T.A., 1985. Photon correlation spectroscopy of a coagulating suspension of illite platelets. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* 81, 1455-1457.
- O'Melia, C.R., 1995. *Aquatic Chemistry*, American Chemical Society, Washington DC.
- Sondi, I., Biscan, J. y Pravdic, V., 1996. Electrokinetics of pure clay minerals revisited. *J. Colloid Interf. Sci.* 178, 514.
- Thomas, F., Michot, L.J., Vantelon, D., Montarges, E., Prelot, B., Cruchaudet, M. y Delon, J.F., 1999. Layer charge and electrophoretic mobility of smectites. *Colloids Surf., A* 159, 351-358.
- Yan, L., Englert, A.H., Masliyah, J.H. y Xu, Z., 2011. Determination of anisotropic surface characteristics of different phyllosilicates by direct force measurements. *Langmuir* 27, 12996–13007.



## Capítulo IV. Adsorción de Cesio en ilita



## IV.1 Objetivos

El objetivo general de este capítulo es estudiar experimentalmente la adsorción de Cs en illita en un intervalo de condiciones lo suficientemente amplio para validar el correspondiente modelo de adsorción teórico, y pueda tener aplicación en la predicción de la migración de Cs en el medio ambiente en dicho intervalo de condiciones. Se hace especial hincapié en temas que aún quedan por explicar en la literatura, como el efecto de los cationes mayoritarios sobre la accesibilidad de los sitios de adsorción de Cs en la illita.

Para ello, se plantean los siguientes objetivos puntuales:

*i)* Estudiar experimentalmente la adsorción de Cs en illita (previamente intercambiada con Na, K y Ca). Se elige el catión  $\text{Na}^+$  por ser el catión más común en los estudios de adsorción, el catión  $\text{Ca}^{2+}$  como catión de alta energía de hidratación y el  $\text{K}^+$  como catión de baja energía de hidratación y especialmente relevante en la estructura de la illita.

*ii)* Valorar el efecto que puedan tener los distintos cationes mayoritarios de intercambio (Na, K o Ca) y la composición del electrolito ( $\text{NaClO}_4$ , KCl o  $\text{CaCl}_2$ ) en la accesibilidad del Cs a los sitios de intercambio en los coloides de illita y en su capacidad de intercambio catiónico (CIC).

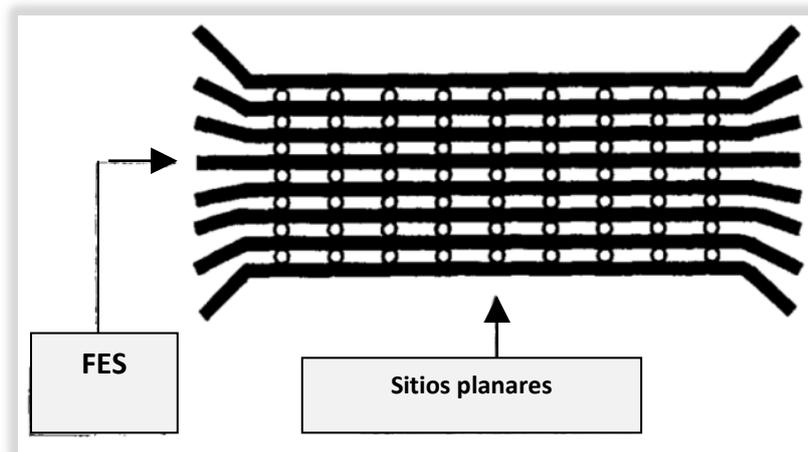
*iii)* Desarrollar un modelo de adsorción basado en los datos experimentales obtenidos y en conocimientos previos extraídos de la literatura.

## IV.2 Antecedentes bibliográficos

Existen numerosos estudios en la literatura acerca de la adsorción de Cs en illita. Esto es debido a que la illita es el mineral que, cuando está presente en el sistema, domina la adsorción de Cs (Bradbury y Baeyens, 2000; Komarneni, 1979; Sawhney, 1970, 1972), especialmente cuando el Cs se encuentra en concentraciones traza.

La adsorción de Cs en illita ocurre principalmente mediante el mecanismo de intercambio catiónico (Bradbury y Baeyens, 2000; Brouwer et al., 1983; Cornell, 1993; Poinssot et al., 1999). La illita presenta una CIC menor que otras arcillas de tipo 2:1, debido a que su carga negativa permanente se encuentra compensada por iones  $\text{K}^+$ , localizados tanto en las superficies planares de las partículas como en el espacio interlamilar (Cornell, 1993). Estos iones  $\text{K}^+$  no son intercambiables y colapsan el espacio interlamilar impidiendo su expansión.

Los valores de CIC de illita existentes en la literatura varían de los 120 a los 600 meq  $\text{Kg}^{-1}$ , dependiendo principalmente del método utilizado para su determinación. Mediante la técnica de dilución isotópica o por saturación con diferentes cationes (Na, Ca, Sr, Ba, K o Cs), se obtuvieron valores de CIC entre 120 y 280 meq  $\text{Kg}^{-1}$  (Brouwer et al., 1983; Jeong et al., 1996; Poinssot et al., 1999; Sawhney, 1970; Wauters et al., 1994). Se obtuvieron valores más elevados (aprox. 600 meq  $\text{Kg}^{-1}$ ) por cuantificación de la adsorción de amonio (Dyer et al., 1999) y en illita previamente desprovista de  $\text{K}^+$  con tetrafenilborato (Sawhney, 1970).



**Figura IV.1.** Vista esquemática de una partícula de illita ( $10^{-7}$ - $10^{-6}$  m).  
 — lámina de arcilla    ○ ion  $K^+$  (modificado de Wauters et al., 1994).

En vista de la discrepancia en el valor de CIC, Baeyens y Bradbury (2004) sugirieron un “valor de referencia” de  $225 \text{ meq Kg}^{-1}$  para una “illita de referencia”. Además recomendaron el uso del catión  $Cs^+$  para determinar la CIC, debido a su elevada accesibilidad a posiciones de intercambio. Sin embargo, los estudios previos no consideran el efecto que el electrolito pueda tener en la estructura de la illita y en su CIC.

Independientemente del valor de CIC de la illita, se ha demostrado que existen en ella distintos ambientes para la adsorción de Cs, y que cada uno de ellos presenta distinta selectividad. Los diferentes sitios de intercambio se asocian, por un lado, a las posiciones de intercambio en el espacio interlaminar que están más próximas a los bordes (“frayed edge sites” FES) y, por otro lado, a las superficies planares de las láminas de arcilla (sitios planares).

La **Figura IV.1** muestra una representación esquemática de la localización de los FES y los sitios planares en la estructura de la illita. Existen evidencias espectroscópicas de al menos dos tipos de sitios de intercambio (Kim y Kirkpatrick, 1997; Kim et al., 1996). Además, se han identificado hasta tres tipos de FES de creciente selectividad frente a Cs a través de estudios de adsorción después de bloquear los sitios planares con el complejo tiourea de plata (Cremers et al., 1988).

Sin embargo, diferentes estudios de modelización de Cs indican que tres sitios de intercambio son necesarios y también suficientes para explicar el comportamiento de adsorción de Cs en illita (Bradbury y Baeyens, 2000; Brouwer et al., 1983; Poinssot et al., 1999). Todos ellos coinciden en considerar la presencia de un tipo de FES de alta selectividad que domina la adsorción de Cs cuando este se encuentra en muy baja concentración en el medio. Este tipo de FES representa entre un 0.1 y un 0.5 % de la CIC total y su densidad puede ser estimada experimentalmente en base a estudios de adsorción. Sin embargo, la distribución del resto de la CIC entre los otros dos sitios de intercambio es controvertida y, hasta cierto punto, arbitraria.

Los cationes que se encuentran comúnmente ocupando las posiciones de intercambio en la illita natural son  $Na^+$ ,  $K^+$  y  $Ca^{2+}$ . La secuencia de su selectividad en illita es  $Cs^+ > K^+ > Na^+ > Ca^{2+}$  (Brouwer et al., 1983; Dyer et al., 2000). Los valores de coeficientes de selectividad de estos

elementos han sido estimados a través de ensayos de adsorción para su aplicación en los códigos geoquímicos.

De todo lo anterior, se puede apreciar que existe un conocimiento muy amplio acerca de la adsorción de Cs en ilita.

Sin embargo, todavía hay aspectos que faltan por explicar. Respecto al intercambio Cs-Na, en la literatura no existen datos experimentales a bajas fuerzas iónicas ( $<0.1M$ ) excepto a concentraciones traza de Cs (Bradbury y Baeyens, 2000; Poinssot et al., 1999). Por otro lado, no nos consta que el intercambio Cs-K en ilita haya sido estudiado a fuerza iónica mayor de  $0.02 M$  (Bradbury y Baeyens, 2000; Brouwer et al., 1983; Comans et al., 1991; Staunton y Roubaud, 1997). Además, el intercambio Cs-Ca ha sido investigado solamente utilizando electrolitos mixtos en los que se combina la presencia de Ca con la de otros cationes, por lo que el efecto aislado del Ca en la ilita no ha sido investigado directamente (Brouwer et al., 1983; Dyer et al., 1999, 2000; Sawhney, 1970).

Dada la elevada selectividad de los FES por el Cs, siempre se ha hecho especial hincapié en el estudio de la adsorción en este tipo de sitios, mientras que los estudios de la adsorción en los sitios planares es escaso. Debido a que el Cs es un elemento que presenta una solubilidad muy alta, es posible que se alcance la concentración suficiente en el medio para que se lleguen a ocupar los sitios planares (menos selectivos, pero más abundantes en la ilita).

Además, no existen estudios previos que consideren los efectos del electrolito y el catión de cambio en la estructura de la ilita, que podría influir en el grado de accesibilidad a las posiciones de intercambio.

Respecto a esto último, el colapso del espacio interlaminar debido a los cationes  $K^+$  es una característica específica de la ilita, que es determinante en su comportamiento de adsorción. Mientras que el catión  $K^+$  es normalmente el responsable del colapso, otros cationes alcalinos podrían tener un efecto similar (Comans et al., 1991; De Koning y Comans, 2004). Por el contrario, la presencia de cationes hidratados de gran tamaño podría inducir la expansión de las láminas. Por tanto, estos cationes facilitarían la adsorción, especialmente tratándose del catión  $Cs^+$ , que es altamente selectivo en ilita (Comans et al., 1991; Wauters et al., 1994).

## IV.2 Descripción de los resultados experimentales de adsorción

La adsorción de Cs se estudió en ilita intercambiada con los cationes Na, K y Ca (ilita-Na, ilita-K e ilita-Ca). Se realizaron isotermas de adsorción de acuerdo a las condiciones específicas detalladas en la **Tabla IV.1**.

Las isotermas de adsorción se muestran en la **Figura IV.2**, donde se representa el logaritmo de Cs adsorbido por masa de ilita ( $\text{mol Kg}^{-1}$ ) en función del logaritmo de Cs en solución ( $\text{mol L}^{-1}$ ). En este tipo de gráficas se puede observar directamente la adsorción máxima de Cs que se ha alcanzado en cada una de las formas de la ilita. Además, informa acerca de la presencia de diferentes sitios de intercambio y de su capacidad ( $\text{meq Kg}^{-1}$ ), como se describe a continuación.

**Tabla IV.1.** Condiciones experimentales de las isotermas de adsorción de Cs en illita

	Isotermas con illita-Ca	Isotermas con illita-Na	Isotermas con illita-K
<b>Coloides</b>	Illita du Puy	Illita du Puy	Illita du Puy
<b>[coloides]</b>	1 g L <sup>-1</sup>	1 g L <sup>-1</sup>	1 g L <sup>-1</sup>
<b>V de suspensión</b>	20 mL	20 mL	20 mL
<b>pH</b>	7±0.2	7±0.2	7±0.2
<b>Ajuste de pH</b>	Tampón + NaOH ó HCl	Tampón + NaOH ó HCl	Tampón + NaOH ó HCl
<b>[Cs] total</b>	De 6×10 <sup>-10</sup> a 1×10 <sup>-3</sup> M	De 6×10 <sup>-10</sup> a 1×10 <sup>-3</sup> M	De 6×10 <sup>-10</sup> a 1×10 <sup>-3</sup> M
<b>Electrolito</b>	CaCl <sub>2</sub>	NaClO <sub>4</sub>	KCl
<b>Fuerza iónica</b>	0.01 y 0.2 M	0.01, 0.2, 0.5 y 1 M	0.01 y 0.2 M
<b>Tiempo de interacción</b>	7 días	7 días	7 días
<b>Centrifugación</b>	645000 g 30 min.	645000 g 30 min.	645000 g 30 min.

Debido a que el catión Cs<sup>+</sup> está presente como especie única de cesio en disolución, los segmentos lineales de pendiente 1 en las isotermas presentadas en la **Figura IV.2** indican que la adsorción de Cs en ese rango puede ser explicado considerando un solo tipo de sitios de intercambio. Por el contrario, el cambio de pendiente a valores menores que 1 en las isotermas indica que se está produciendo la saturación de sitios de intercambio o que existe más de un tipo de sitios.

Las **Figura IV.2a y c** muestran que las isotermas de Cs en illita-Ca e illita-K se componen de dos segmentos de pendiente 1. Esto sugiere que existen dos tipos de sitios para el intercambio de Cs en los coloides de illita. Sin embargo, las isotermas de Cs en illita-Na (**Figura IV.2b**) se componen de un segmento de pendiente 1 en la zona de baja concentración de Cs, seguido por un tramo donde la pendiente va disminuyendo (excepto a I = 0.01M). Esto sugiere la existencia de más de dos sitios de intercambio en la illita-Na, tal como ha sido observado en estudios previos (Cremers et al., 1988; Kim y Kirkpatrick, 1997; Kim et al., 1996).

Comparando las tres isotermas de illita-Na, illita-K e illita-Ca, a la misma fuerza iónica (**Figura IV.3**), se observa que la adsorción de Cs es mayor en la illita-Ca, después en illita-Na y en último lugar en la illita-K. Esto que indica claramente que el catión K<sup>+</sup> está retenido de manera más selectiva por la illita que los cationes Na<sup>+</sup> y Ca<sup>2+</sup>, de acuerdo con la literatura (Brouwer et al., 1983; Dyer et al., 2000; Eberl, 1980; Sawhney, 1972).

Por lo tanto, los cationes mayoritarios estudiados se pueden ordenar en función a su selectividad en illita de la siguiente manera: K<sup>+</sup> > Na<sup>+</sup> > Ca<sup>2+</sup>. Este mismo orden se observa en todo el intervalo estudiado de concentraciones de Cs.

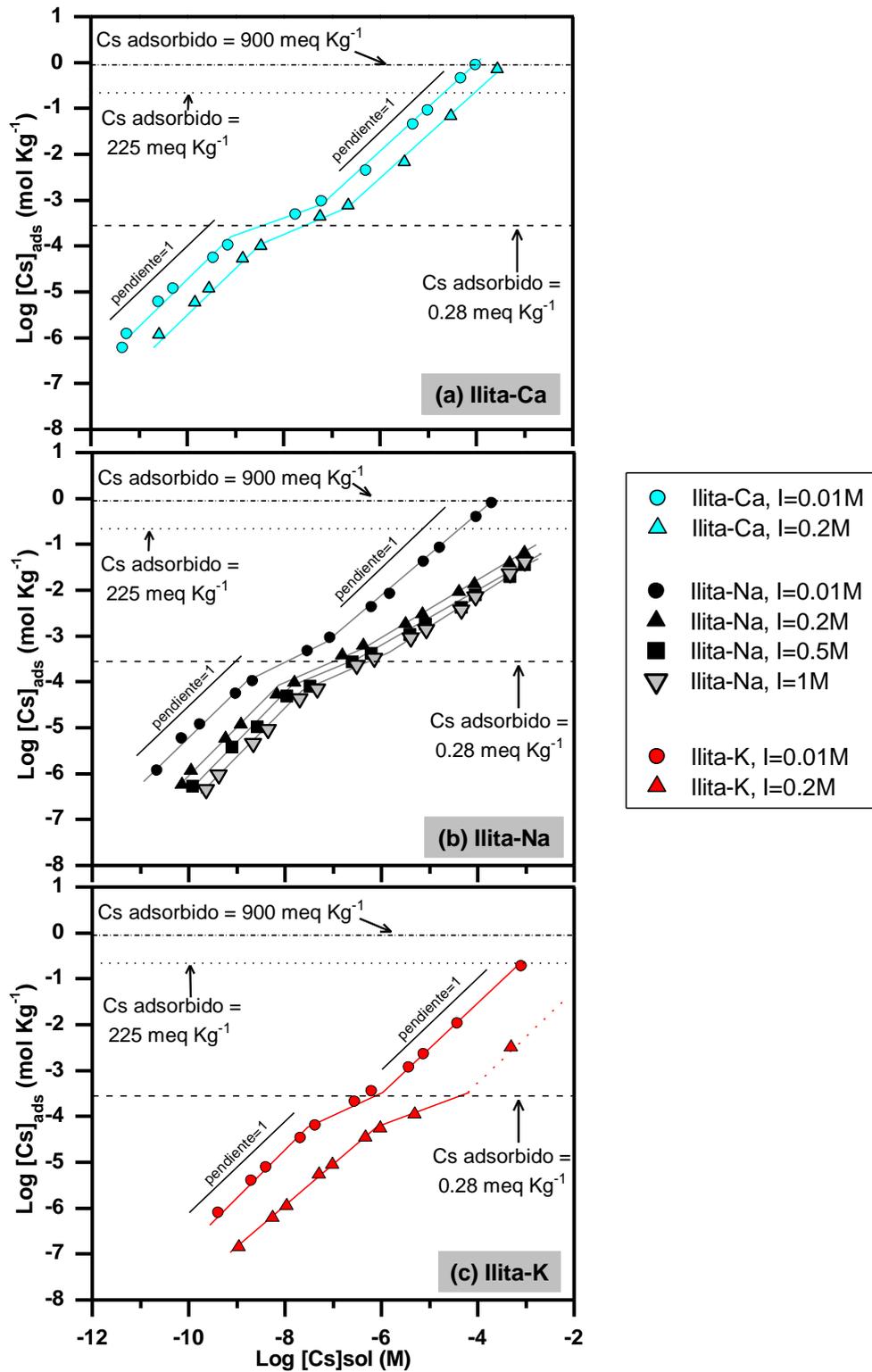


Figura IV.2. Isotermas de adsorción de Cs en (a) illita-Ca, (b) illita-Na y (c) illita-K a distintas fuerzas iónicas (las líneas se han dibujado como guía visual).

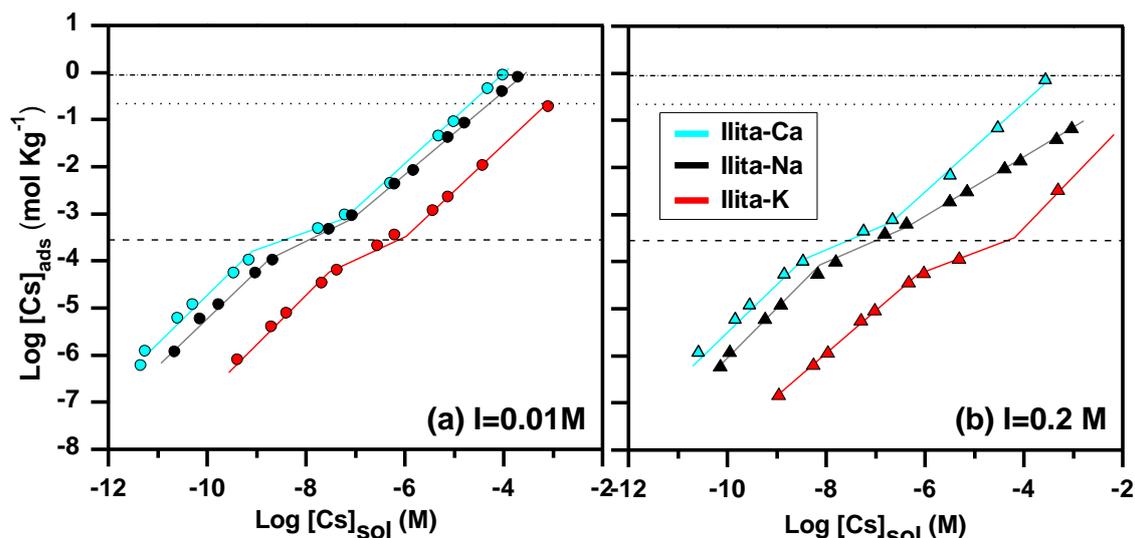


Figura IV.3. Isothermas de adsorción de Cs a fuerza iónica (a)  $I = 0.01 \text{ M}$  y (b)  $I = 0.2 \text{ M}$  (las líneas se han dibujado como guía visual).

### IV.3 Modelización de la adsorción de Cs en illita

#### IV.3.1 Definición de la capacidad de intercambio catiónico de la illita (CIC)

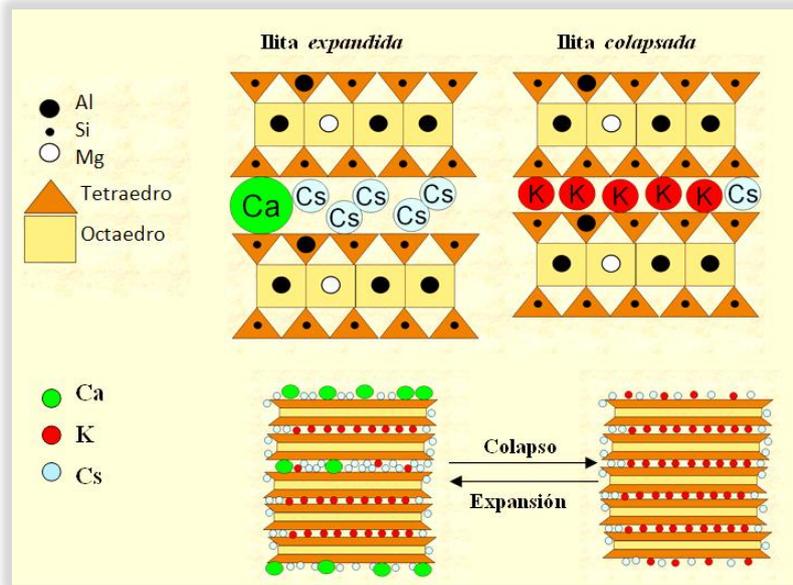
En las isothermas de adsorción (Figura IV.2a), se observan las cantidades más elevadas de Cs adsorbido por cada una de las illitas (a  $I = 0.01 \text{ M}$ ):  $900 \text{ meq Kg}^{-1}$  en illita-Ca,  $800 \text{ meq Kg}^{-1}$  en illita-Na y  $192 \text{ meq Kg}^{-1}$  en illita-K.

Los valores de adsorción máxima en illita-Ca y en illita-Na fueron muy superiores al “valor de referencia” de CIC de  $225 \text{ meq Kg}^{-1}$  indicado para “illita de referencia” (Baeyens y Bradbury, 2004). También fueron superiores a los valores de CIC que se suelen encontrar en la literatura (entre  $120$  y  $280 \text{ meq Kg}^{-1}$ ) (Brouwer et al., 1983; Jeong et al., 1996; Poinssot et al., 1999; Wauters et al., 1994).

Esto sugiere que la presencia del catión hidratado  $\text{Ca}^{2+}$  o una concentración de  $\text{Na}^+$  relativamente baja en el electrolito puedan estar favoreciendo la exposición de los sitios de intercambio de la illita, permitiendo una mayor adsorción de Cs que la esperada, considerando los valores de “referencia”. Precisamente, estas condiciones no han sido estudiadas por otros autores (Apartado IV.2).

Este fenómeno podría explicarse por la expansión parcial del espacio interlamilar, que causaría el incremento del número de sitios planares que son accesibles para el Cs. Esta hipótesis se representa esquemáticamente en la Figura IV.4.

La illita se considera un mineral no expandible (a diferencia de otras arcillas de tipo 2:1 como la montmorillonita). Sin embargo, en este caso, las condiciones extremas que se estudian, como la homoionización con el catión  $\text{Ca}^{2+}$ , podrían haber causado la expansión parcial de las interláminas. Esta expansión parcial se pondría de manifiesto al estudiar específicamente la adsorción de Cs, ya que es un catión altamente selectivo y accesible a las posiciones de intercambio.



**Figura IV.4.** Esquema del fenómeno de expansión/colapso de Iilita y su implicación en la accesibilidad de Cs

Varios estudios en la literatura encuentran evidencias de este fenómeno. Comans et al. (1992) y Wauters et al. (1994) sugieren que la presencia de cationes de gran tamaño con esfera de hidratación estable, como el  $\text{Ca}^{2+}$ , podrían favorecer el proceso de fijación de Cs en Iilita, lo que se puede explicar por la expansión del espacio interlaminar.

Por otro lado, otros estudios sugieren que los metales alcalinos pueden favorecer el colapso del espacio interlaminar (Comans et al., 1991; De Koning y Comans, 2004), a partir de determinadas concentraciones en el medio. Esto implica que a concentraciones menores de dichos cationes alcalinos, la Iilita estaría expandida, al menos parcialmente.

Los resultados indican que es necesario cuantificar la expansión de la Iilita estableciendo su CIC real, en distintas condiciones, siendo un parámetro fundamental en los modelos de adsorción. Sin embargo, la determinación de esta magnitud en una Iilita no es sencilla.

En primer lugar, la CIC de la Iilita debe ser determinada con el catión adsorbato  $\text{Cs}^+$ , ya que es el más selectivamente retenido por la Iilita. Sin embargo, altas concentraciones de  $\text{Cs}^+$  podrían inducir el colapso de las interláminas, tratándose de un catión alcalino altamente selectivo en la Iilita como lo es el potasio. Por lo tanto, el método que se considera más adecuado para la determinación de la CIC en Iilita (método de dilución isotópica con Cs; Baeyens y Bradbury, 2004) no sería adecuado ya que emplea altas concentraciones de Cs como electrolito y como catión índice (es decir, catión adsorbido).

En segundo lugar, la concentración de catión en el medio que causa colapso podría variar dependiendo del catión. De Koning y Comans (2004) indican que diferentes metales alcalinos (como Cs, Na o K) pueden inducir el colapso a partir de distintas concentraciones en el medio y sugieren que a mayor selectividad de adsorción del catión, menor será la concentración necesaria para colapsar el espacio interlaminar (es decir  $[\text{Cs}] < [\text{K}] < [\text{Na}]$ ).

Una dificultad añadida es que no se conoce si la expansión parcial es gradual (quedando cada vez más sitios accesibles) o si por el contrario solo hay dos estados: expandida y colapsada.

En este estudio, para la modelización de los datos experimentales, se considerarán solo dos estados de ilita (expandida o colapsada) y se asumirá una concentración crítica para cada uno de los cationes considerados, a partir de la cual la ilita se colapsa. Sin embargo, sería necesario un estudio pormenorizado de la CIC de la ilita en un amplio intervalo de condiciones de homoionización y de composición del electrolito para desarrollar un modelo más preciso y corroborar las hipótesis aquí descritas.

Para la ilita *expandida* se considerará un valor de CIC de 900 mmol Kg<sup>-1</sup> (CIC-exp.) que es la capacidad máxima de adsorción de Cs observada en este estudio. Para la ilita *colapsada* se considerará un valor de CIC de 225 meq Kg<sup>-1</sup> (CIC-colap.), que es el valor dado para una “ilita de referencia” (Baeyens y Bradbury, 2004). Este valor fue determinado siempre en condiciones en las que la ilita estaría colapsada.

En la **Tabla IV.2** se expone la CIC que se aplicará en cada uno de los casos. Se considera que la ilita está expandida en los sistemas con Ca (ilita-Ca en electrolito Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

En los sistemas con K (ilita-K con electrolito KCl) se considera que la ilita está colapsada, es decir, la concentración crítica de K para colapsar la ilita es menor a 0.01 M.

En los sistemas con Na (ilita-Na en electrolito NaClO<sub>4</sub>), la ilita se considera expandida con concentraciones de Na menores a 0.01 M mientras que se considera colapsada con concentraciones mayores de 0.1M. Esto implica que la concentración crítica de Na<sup>+</sup> para colapsar la ilita está entre 0.01 y 0.1 M.

**Tabla IV.2.** Estado de la ilita (de-colapsada o colapsada) en función del catión de intercambio y la fuerza iónica.

	Fuerza iónica I (M)	Estado
<b>Isotermas con ilita-Ca</b>	0.01	Expandida
	0.2	Expandida
<b>Isotermas con ilita-Na</b>	0.01	Expandida
	0.2	Colapsada
	0.5	Colapsada
	1	Colapsada
<b>Isotermas con ilita-K</b>	0.01	Colapsada
	0.2	Colapsada

### IV.3.2 Definición de los sitios de adsorción y su capacidad

La forma de las isotermas de adsorción (**Figura IV.2**) sugería que serían necesarios dos tipos de sitios de intercambio para explicar la adsorción de Cs en la ilita-K e ilita-Ca, presentando dos segmentos de pendiente 1. Sin embargo, este supuesto no era aplicable en la

ilita-Na, para la cual, se necesitan por lo menos tres sitios de intercambio, como ya se ha discutido también en la literatura (ver **Apartado IV.2** Antecedentes bibliográficos).

Para desarrollar un modelo de adsorción de Cs válido para las tres ilitas, se considerarán siempre tres tipos de sitios de intercambio (FES.I, FES.II y sitios planares).

La capacidad de los sitios más selectivos (FES.I) fue estimada directamente a partir de las isotermas de adsorción, considerando el primer cambio de pendiente de las curvas (**Figura IV.2**). El valor estimado fue 0.28 meq Kg<sup>-1</sup> y coincide aproximadamente en las tres ilitas a todas las fuerzas iónicas estudiadas, siendo ligeramente menor a los valores indicados en la literatura (0.4 - 1 meq Kg<sup>-1</sup>) (Bradbury y Baeyens, 2000; Brouwer et al., 1983; Cremers et al., 1988; Poinsot et al., 1999).

La capacidad del segundo tipo de FES (FES.II) no se puede deducir directamente de las isotermas de adsorción, ya que su contribución a la adsorción y la de los sitios planares se solapan en la isoterma. Por ello, para su estimación en este trabajo se utiliza el ratio de 2%-98% entre FES.I y FES.II, que determinaron Cremers et al (1988) y Brouwer et al. (1983). El valor estimado para la capacidad de los FES.II es 14.5 meq Kg<sup>-1</sup>.

El resto de la CIC corresponde a los sitios planares, es decir, 884 meq Kg<sup>-1</sup> en ilita *expandida* y 210 meq Kg<sup>-1</sup> en ilita *colapsada*.

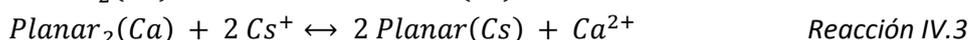
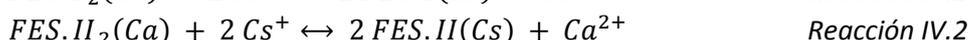
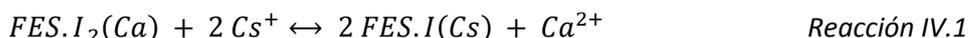
Las densidades de cada tipo de sitios de intercambio consideradas en el modelo se recogen en la **Tabla IV.3**.

**Tabla IV.3.** Capacidad de intercambio catiónico CIC y su distribución entre FES.I, FES.II y sitios planares

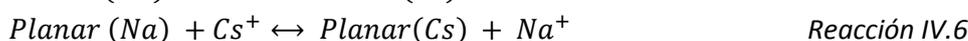
	ilita colapsada	ilita expandida
<b>CIC</b> (meq Kg <sup>-1</sup> )	225	900
<b>FES.I</b> (meq Kg <sup>-1</sup> )	0.29	0.29
<b>FES.II</b> (meq Kg <sup>-1</sup> )	14.5	14.5
<b>Sitios planares</b> (meq Kg <sup>-1</sup> )	210	884

### IV.3.3 Definición de las reacciones de intercambio

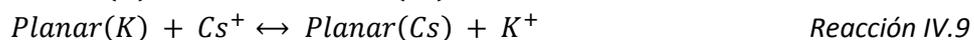
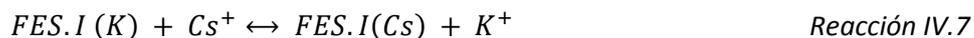
En los sistemas con Ca (ilita-Ca en electrolito CaCl<sub>2</sub>) se consideran las siguientes reacciones de intercambio:



En los sistemas con Na (ilita-Na en electrolito NaClO<sub>4</sub>) se consideran las siguientes reacciones de intercambio:



En los sistemas con K (ilita-K en electrolito KCl) se consideran las siguientes reacciones de intercambio:



A parte de estas reacciones principales, también se debe considerar que otros cationes que pueden estar presentes en el electrolito, liberados de la propia ilita o de impurezas presentes en la muestra, pueden competir con el Cs para ocupar los sitios de intercambio.

Las isotermas de adsorción en este estudio y estudios previos (Brouwer et al., 1983; Dyer et al., 2000; Eberl, 1980; Sawhney, 1972) indican que el catión  $K^+$  es mucho más selectivamente retenido por la ilita que los cationes  $Na^+$  y  $Ca^{2+}$ . Por lo tanto, niveles traza de K afectarán más a la adsorción de Cs en ilita-Na y Ca, como ha sido ya observado por Poinssot et al. (1999). Por el contrario, es de esperar que la competición de los cationes  $Ca^{2+}$  o  $Na^+$  por los sitios de intercambio en la ilita-K sea menos relevante.

Por ello, las reacciones de intercambio Cs-K (Reacciones IV.7, 8 y 9), también se tuvieron en cuenta para la modelización de las isotermas en ilita-Na y en ilita-Ca.

#### IV.3.4 Estimación de los coeficientes de selectividad

En una primera aproximación, los coeficientes de selectividad por la convención de Gaines-Thomas  $K_{GT}$  se estimaron desde los valores de  $K_d$  a través de la Ecuación II.33. Sin embargo, para considerar la competencia de iones  $K^+$  o la adsorción en más de un sitio de intercambio, los coeficientes se ajustaron a través de los datos experimentales con la ayuda del programa CHESS (Van Der Lee, 1999).

Primero se estimaron los coeficientes de selectividad Cs-K ( ${}_{K}^{Cs}K_{GT}$  en FES.I, FES.II y sitios planares) correspondientes a las Reacciones IV.7, 8 y 9 a partir de las isotermas de adsorción en ilita-K (**Figura IV.2c**).

Después se estimaron los coeficientes Cs-Ca y Cs-Na ( ${}_{Ca}^{Cs}K_{GT}$  y  ${}_{Na}^{Cs}K_{GT}$  en FES.I, FES.II y sitios planares) en base a las isotermas en ilita-Ca e ilita-Na, respectivamente (**Figura IV.2a y b**). Para ello, también se tuvo en cuenta la competencia de los cationes  $K^+$  en el electrolito. La concentración de  $K^+$  medida en el sobrenadante de la suspensión de ilita-Na e ilita-Ca a pH 7 fue de entre  $2 \times 10^{-5}$  y  $6 \times 10^{-5}$  M. Para el cálculo de los coeficientes de selectividad se usó un valor medio de  $[K]_{sol} = 4 \times 10^{-5}$  M.

La rutina de ajuste de los datos experimentales en la ilita-K requirió ajustar primero los coeficientes en los FES.I y después en los sitios planares ( $Log {}_{K}^{Cs}K_{GT}$  en FES.I = 4.8;  $Log {}_{K}^{Cs}K_{GT}$  en los sitios planares = 1.1). Una vez fijos estos dos coeficientes, los datos pueden ser ajustados perfectamente tomando distintos valores en los FES.II. En este estudio, se optó por tomar el mismo valor que en los sitios planares en base a que ambos sitios podrían actuar como uno sólo en la ilita-K ( $Log {}_{K}^{Cs}K_{GT}$ -FES.II =  $Log {}_{K}^{Cs}K_{GT}$ -Planar = 1.1). La misma hipótesis se aplicó para modelizar la ilita-Ca.

En el caso de la iilita-Na, se necesitó determinar un valor independiente de cada coeficiente en cada uno de los tres sitios de intercambio.

Los coeficientes de selectividad estimados se recogen en la **Tabla IV.4**.

A pesar de que la CIC utilizada en iilita-Na a 0.01 M es distinta a la utilizada en iilita-Na a fuerza iónica  $\geq 0.2$  M, exactamente los mismos valores de coeficientes de selectividad estimados son capaces de explicar la adsorción de Cs tanto a alta como a baja fuerza iónica (es decir, en los dos estados de iilita: colapsada y expandida). Esto se demuestra más adelante con la bondad del ajuste entre datos simulados y datos experimentales (**Apartado IV.3.5, Figura IV.5**).

Este hecho indica que el aumento/reducción del número de sitios planares debido a la expansión/colapso de las interláminas no implicaría un cambio en las propiedades de adsorción de dichos sitios y que el aumento de adsorción se debe solo a un aumento de los sitios accesibles de intercambio.

**Tabla IV.4** Coeficientes de selectividad estimados para el intercambio de Cs en cada uno de los sitios en iilita

	$\text{Log}_{K}^{Cs}K_{GT}$	$\text{Log}_{Na}^{Cs}K_{GT}$	$\text{Log}_{Ca}^{Cs}K_{GT}$
FES.I	4.8	6.8	15.0
FES.II	1.1	3.9	5.4
Sitios planares	1.1	1.7	5.4

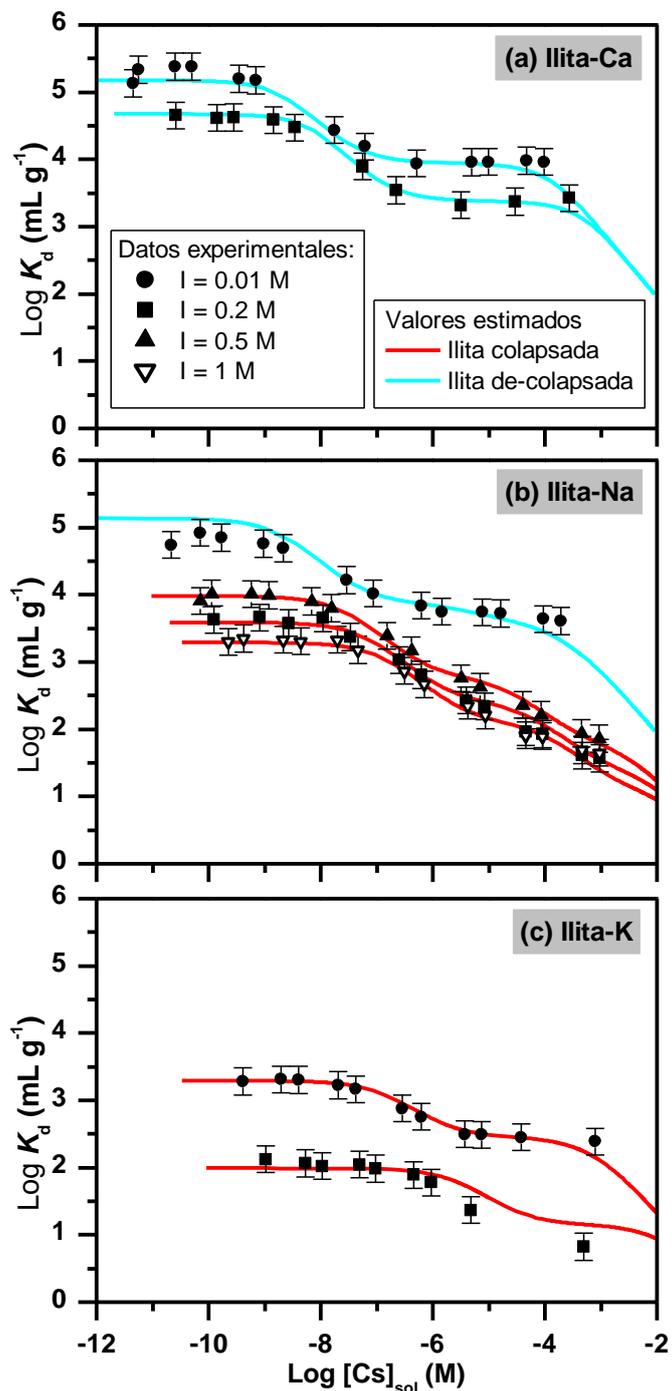
### IV.3.5 Implicaciones de los resultados

Los valores de los coeficientes de distribución  $K_d$  simulados utilizando el modelo desarrollado, con la ayuda del programa CHESS (van der Lee, 1999), se representan junto a los datos experimentales en la **Figura IV.5**. En este caso, los datos se representan como  $\text{Log}K_d$ , ya que de esta manera se observan mejor las diferencias que pudiera haber entre los datos simulados y los datos experimentales.

La **Figura IV.5** muestra que el modelo desarrollado es capaz de predecir los valores de  $K_d$  en un amplio rango de concentración de Cs, tanto a alta como a baja fuerza iónica, en las tres iilitas consideradas (iilita-Na, iilita-K e iilita-Ca) teniendo en cuenta la expansión parcial de la iilita (es decir, los dos valores de capacidad de los sitios planares de intercambio).

La introducción del fenómeno expansión/colapso en la modelización de la adsorción de Cs en iilita está justificado por la evidencia de que la cantidad máxima que puede adsorber la iilita depende del catión de intercambio (Na, Ca o K).

Además, la consideración de dos valores de capacidad de los sitios planares es necesaria, ya que no es posible ajustar todos los datos considerando un único valor de CIC, especialmente a concentraciones elevadas de Cs, como se describe a continuación.

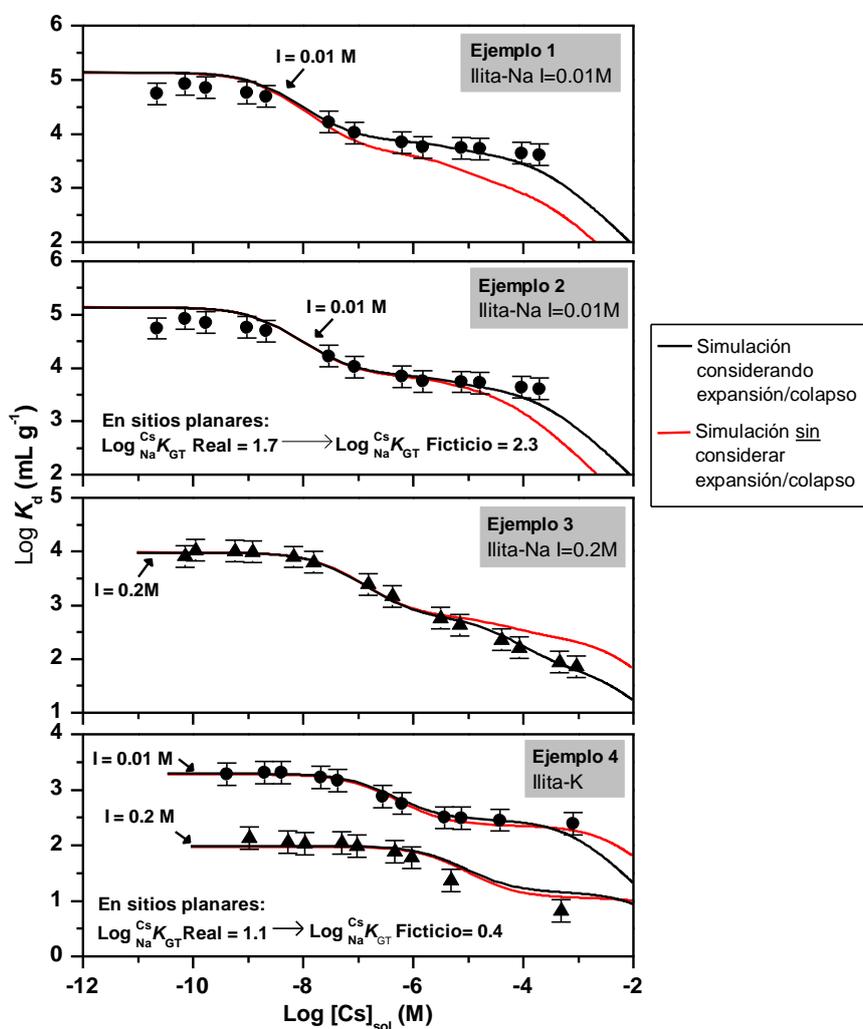


**Figura IV.5.** Isothermas de adsorción de Cs en (a) illita-Ca, (b) illita-Na y (c) illita-K a pH 7 a diferentes fuerzas iónicas (los símbolos representan valores experimentales y las líneas valores estimados con el modelo desarrollado). Las líneas rojas corresponden a illita colapsada, las azules a illita expandida.

La **Figura IV.6** muestra distintos ejemplos de simulación sin considerar el fenómeno expansión/colapso.

En el *Ejemplo 1* (**Figura IV.6**) se estima la adsorción de Cs en ilita-Na a fuerza iónica 0.01 M utilizando los mismos parámetros que en una ilita-Na colapsada (mismos coeficientes de selectividad, misma CIC de 225 meq Kg<sup>-1</sup>). Se puede observar que, de esta manera, se subestima la adsorción a altas concentraciones de Cs (a Log[C<sub>s</sub>]<sub>sol</sub> = -3.68 mol L<sup>-1</sup>: LogK<sub>d</sub> real= 3.62, LogK<sub>d</sub> ficticio= 2.66 mL g<sup>-1</sup>). Por lo tanto, si no se tiene en cuenta la expansión de la ilita, la concentración estimada de Cs adsorbido puede llegar a ser hasta 8 veces menor que la adsorción real (a Log[C<sub>s</sub>]<sub>sol</sub> = -3.68 mol L<sup>-1</sup>: [C<sub>s</sub>]<sub>ads</sub> real = 0.80 mol kg<sup>-1</sup>, [C<sub>s</sub>]<sub>ads</sub> ficticio = 0.11 mol kg<sup>-1</sup>).

En el *Ejemplo 2* (**Figura IV.6**), se muestran los valores estimados de K<sub>d</sub> en ilita-Na a fuerza iónica 0.01 M, utilizando la CIC de una ilita colapsada (225 meq Kg<sup>-1</sup>), pero variando esta vez los coeficientes de selectividad hasta el mejor ajuste de los datos experimentales. En este caso, el



**Figura IV.6.** Ejemplos de simulaciones de la adsorción de Cs en ilita sin considerar el fenómeno de expansión/colapso de la ilita (para las condiciones específicas de cada ejemplo ver texto del **Apartado IV.3.6**).

modelo daría un valor de  $\text{Log}_{Na}^{Cs}K_{GT}$  en los sitios planares un 35% más alto que el valor real (real=1.7, ficticio=2.3).

En el *Ejemplo 3 (Figura IV.6)*, se muestran los valores de  $K_d$  estimados en ilita-Na a una fuerza iónica de 0.2 M (a la que estaría colapsada) utilizando los parámetros de una ilita expandida, es decir, CIC de 900 meq  $\text{Kg}^{-1}$  y coeficientes de selectividad de la **Tabla IV.4**. Se puede observar que esto supondría sobrestimar en gran medida la adsorción a altas concentraciones de Cs.

Por último, en el *Ejemplo 4 (Figura IV.6)*, se muestran los valores de  $K_d$  estimados en ilita-K considerando que está expandida, es decir, una CIC de 900 meq  $\text{Kg}^{-1}$ . En este caso, se podría simular bien la adsorción de Cs, pero estaríamos determinando un coeficiente de selectividad en sitios planares hasta un 63% más alto que considerando la ilita colapsada.

De estos ejemplos de simulación se extrae que el ajuste perfecto de los datos experimentales es engañoso si se realiza con capacidades de cambio erróneas, ya que conduciría a valores de coeficientes de selectividad también erróneos.

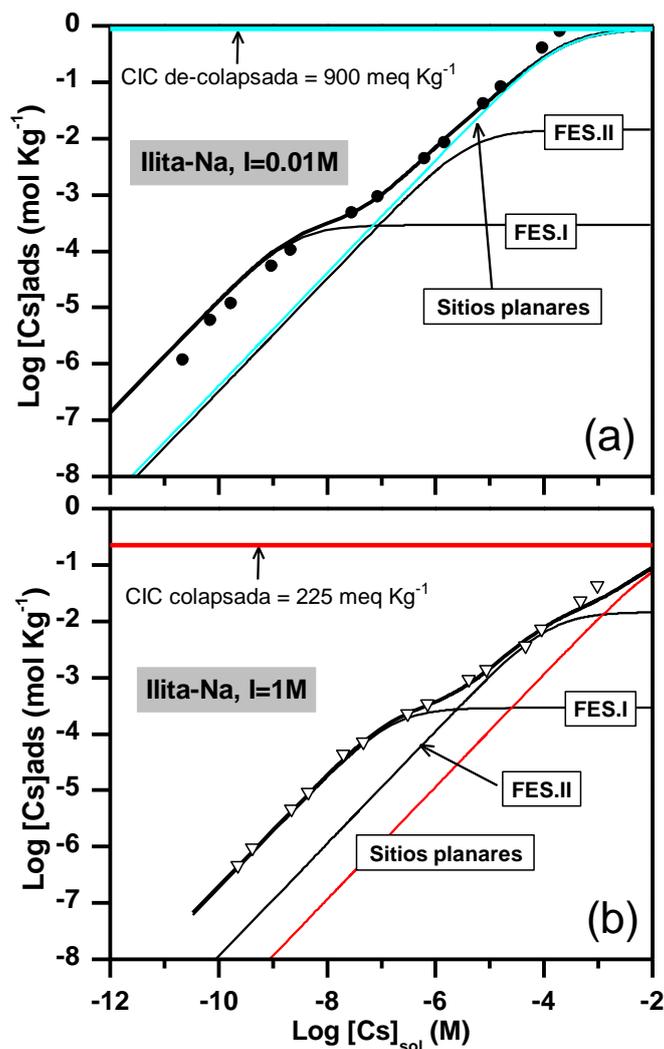
Esto puede llevar a predicciones incorrectas de la adsorción de Cs. Además, obviar el fenómeno de expansión de la ilita también puede influir negativamente en la estimación de la adsorción de otros contaminantes.

La expansión de la ilita implica directamente a los sitios planares, por lo que este tipo de sitios tiene que ser forzosamente considerado en las condiciones estudiadas en este trabajo. Por el contrario, los FES no parecen estar involucrados de forma significativa en la expansión.

Para ilustrar el efecto expansión/colapso de la ilita en la adsorción en cada uno de los sitios, la **Figura IV.7** muestra el Cs adsorbido en cada uno de ellos (FES-I, FES-II y sitios planares) en ilita-Na a dos fuerzas iónicas (0.01M y 1M), es decir, en ilita expandida y colapsada, respectivamente.

Se puede observar que, tanto en la colapsada como en la expandida, los FES.I dominan la adsorción a baja concentración de Cs ( $\text{Log}[\text{Cs}]_{\text{ads}} < -3 \text{ mol Kg}^{-1}$ ). Sin embargo, los sitios planares contribuyen fuertemente a la adsorción a concentración medio-alta de Cs cuando la ilita está expandida (**Figura IV.7a**), pero su contribución pasa a ser insignificante cuando la ilita colapsa (**Figura IV.7b**), a menos que la concentración de Cs en el medio sea muy alta ( $\text{Log}[\text{Cs}]_{\text{ads}} > -3.5 \text{ mol Kg}^{-1}$ ).

En los estudios previos en la literatura, se da poca importancia al papel de los sitios planares en la adsorción (Bradbury and Baeyens, 2000; Poinssot et al., 1999), porque se ha estudiado en condiciones en que la ilita estaría colapsada. Sin embargo, según las hipótesis desarrolladas en este trabajo, subestimar la contribución de los sitios planares puede conducir a predicciones erróneas en la adsorción de Cs y por tanto a su migración. Los errores se producirían sobre todo a concentración elevada de Cs en el medio, que es precisamente cuando los riegos asociados a la contaminación son mayores.



**Figura IV.7.** Contribución de los diferentes sitios de intercambio a la adsorción de Cs en illita-Na, considerando el fenómeno de expansión/colapso a pH 7 y a fuerza iónica de **(a)** 0.01M y **(b)** 1M.

## IV.4 Resumen y conclusiones

El estudio de las isotermas de illita (intercambiada en Na, K o Ca) en un intervalo amplio de concentraciones indicó que la illita puede adsorber cantidades considerablemente mayores (hasta 900 meq Kg<sup>-1</sup>) a las indicadas previamente en la literatura (Bradbury and Baeyens, 2000; Brouwer et al., 1983; Poinsot et al., 1999), en determinadas condiciones.

Se ha evidenciado la influencia del catión de intercambio y de la concentración del electrolito en la accesibilidad del Cs a las posiciones de intercambio. Los cationes Ca<sup>2+</sup> contribuyen al desbloqueo parcial de los sitios planares, con lo que aumentan los sitios accesibles para la adsorción. Por el contrario, los cationes alcalinos (Na<sup>+</sup> y K<sup>+</sup>) inducen al colapso de la illita cuando se encuentran en concentración suficiente.

La concentración efectiva para el colapso está relacionada con la selectividad de adsorción del catión (es decir,  $[Cs] < [K] < [Na]$ ). Son necesarios nuevos estudios para detallar las condiciones específicas de colapso y si existen estados intermedios.

La modelización de la adsorción de Cs en el amplio intervalo de condiciones consideradas requirió la consideración del concepto de expansión/colapso en el modelo. Los coeficientes de selectividad se calcularon de acuerdo con ello, en cada uno de sistemas estudiados.

El aumento de la capacidad de adsorción de Cs de la illita bajo determinadas condiciones tiene importantes implicaciones en el entendimiento de la migración-retención de Cs en el medio ambiente. Por un lado, el aumento de la adsorción puede implicar el retardo de la migración del Cs en la geosfera quedando retenido en la fase sólida, la illita.

Por otro lado, la baja concentración de Na en el medio puede aumentar la capacidad de adsorber Cs de los coloides de illita y, al mismo tiempo, puede favorecer su estabilidad en suspensión, como se observó en el **Capítulo III**. Por lo tanto, bajo estas condiciones, el riesgo de migración de Cs a través de los coloides de illita sería elevado.

La presencia de Ca puede aumentar la capacidad de adsorber Cs de los coloides de illita pero al tratarse de un elemento divalente puede favorecer la agregación de los mismos (Jiang et al., 2012; Novich y Ring, 1984; Novich y Ring, 1985) lo que dificultaría su movimiento.

## IV.5 Referencias

- Baeyens, B. y Bradbury, M.H., 2004. Cation exchange capacity measurements on illite using the sodium and cesium isotope dilution technique: effects of the index cation, electrolyte concentration and competition: modeling. *Clays Clay Miner.* 52, 421-431.
- Bradbury, M.H. y Baeyens, B., 2000. A generalised sorption model for the concentration dependent uptake of caesium by argillaceous rocks. *J. Contam. Hydrol.* 42, 141-163.
- Brouwer, E., Baeyens, B., Maes, A. y Cremers, A., 1983. Cesium and Rubidium Ion Equilibria In Illite Clay. *J. Phys. Chem.* 87, 1213-1219.
- Comans, R.N.J., Haller, M. y Depreter, P., 1991. Sorption of cesium on illite - nonequilibrium behavior and reversibility. *Geochim. Cosmochim. Acta* 55, 433-440.
- Cornell, R.M., 1993. Adsorption of cesium on minerals: a review. *J. Radioanal. Nucl. Chem.-Artic.* 171, 483-500.
- Cremers, A., Elsen, A., De Preter, P. y Maes, A., 1988. Quantitative analysis of radiocaesium retention in soils. *Nature* 335, 247-249.
- de Koning, A. y Comans, R.N.J., 2004. Reversibility of radiocaesium sorption on illite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 2815-2823.
- Dyer, A., Chow, J.K.K. y Umar, I.M., 1999. The uptake of radioisotopes onto clays and other natural materials - I. Cesium, strontium and ruthenium onto clays. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 242, 313-320.
- Dyer, A., Chow, J.K.K. y Umar, I.M., 2000. The uptake of caesium and strontium radioisotopes onto clays. *J. Mater. Chem.* 10, 2734-2740.
- Eberl, D.D., 1980. Alkali cation selectivity and fixation by clay minerals. *Clay Clay Min.* 28, 161-172.

- Jeong, C.H., Kim, C.S., Kim, S.J. y Park, S.W., 1996. Affinity of radioactive cesium and strontium for illite and smectite clay in the presence of groundwater ions. *J. Environ. Sci. Health Part A-Environ. Sci. Eng. Toxic Hazard. Subst. Control* 31, 2173-2192.
- Jiang, C.-L., Séquaris, J.-M., Vereecken, H. y Klumpp, E., 2012. Effects of inorganic and organic anions on the stability of illite and quartz soil colloids in Na-, Ca- and mixed Na-Ca systems. *Colloids Surf., A* 415, 134-141.
- Kim, Y. y Kirkpatrick, R.J., 1997. Na-23 and Cs-133 NMR study of cation adsorption on mineral surfaces: Local environments, dynamics, and effects of mixed cations. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 5199-5208.
- Kim, Y., Kirkpatrick, R.J. y Cygan, R.T., 1996. <sup>133</sup>Cs NMR study of cesium on the surfaces of kaolinite and illite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 4059-4074.
- Komarneni, S., 1979. Cesium adsorption by clay minerals and shales at elevated temperatures. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 43, 397-400.
- Novich, B.E. y Ring, T.A., 1984. Colloid stability of clays using photon-correlation spectroscopy. *Clays Clay Miner.* 32, 400-406.
- Novich, B.E. y Ring, T.A., 1985. Photon correlation spectroscopy of a coagulating suspension of illite platelets. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* 81, 1455-1457.
- Poinsot, C., Baeyens, B. y Bradbury, M.H., 1999. Experimental studies of Cs, Sr, Ni and Eu sorption on Na-illite and the modelling of Cs sorption, PSI Bericht Nr. 99-06, pp. 61.
- Sawhney, B.L., 1970. Potassium and cesium ion selectivity in relation to clay mineral structure. *Clay Clay Min.* 18, 47-52.
- Sawhney, B.L., 1972. Selectivity adsorption and fixation of cations by clay minerals: a review. *Clay Clay Min.* 20, 93-100.
- Staunton, S. y Roubaud, M., 1997. Adsorption of Cs-137 on montmorillonite and illite: Effect of charge compensating cation, ionic strength, concentration of Cs, K and fulvic acid. *Clay Clay Min.* 45, 251-260.
- van der Lee, J., 1999. CHESS: CHEMical Equilibrium of Species and Surfaces.
- Wauters, J., Sweeck, L., Valcke, E., Elsen, A. y Cremers, A., 1994. Availability of radiocesium in soils: a new methodology. *Sci. Total Environ.* 157, 239-248.



## **Capítulo V. Adsorción de Cs en caolinita y sistemas arcillosos mixtos**



## V.1 Objetivos

El objetivo general de este capítulo es estudiar la adsorción Cs en sistemas arcillosos mixtos (caolinita, illita y montmorillonita FEBEX -*mont.FEBEX*-) para evaluar la aplicabilidad de los modelos de adsorción desarrollados independientemente en cada arcilla así como para valorar la contribución de cada una de ellas a la adsorción de Cs en el sistema mixto. Previamente se estudia la adsorción de Cs en caolinita en un amplio intervalo de condiciones y se definen las reacciones de intercambio y los coeficientes de selectividad correspondientes (que no han sido determinados en la literatura) para su aplicación en los sistemas mixtos.

Para ello, se plantean los siguientes objetivos puntuales:

*i)* Estudiar experimentalmente la adsorción de Cs en caolinita, en un amplio intervalo de concentración de Cs, fuerza iónica y pH, con tres cationes de intercambio (Ca, Na y K).

*ii)* Desarrollar un modelo de adsorción de Cs en la caolinita-Na, basado en los resultados experimentales y en información de la literatura.

*iii)* Estudiar experimentalmente la adsorción de Cs en sistemas arcillosos mixtos (illita, *mont.FEBEX* y caolinita) y aplicar los modelos desarrollados para cada arcilla de manera conjunta para la simulación de los datos experimentales.

## V.2 Antecedentes bibliográficos

Illita, montmorillonita y caolinita son tres arcillas de gran importancia en los sistemas arcillosos.

Distintos estudios indican que la illita domina la adsorción de Cs frente al resto de las arcillas (Bradbury y Baeyens, 2000; Francis y Brinkley, 1976; Komarneni, 1979; Komarneni y Roy, 1979; Sawhney, 1970, 1972; Tamura y Jacobs, 1960), debido a la presencia de sitios de intercambio con alta selectividad ante Cs. Las reacciones de intercambio y los correspondientes coeficientes de selectividad implicados en la adsorción de Cs en illita han sido definidos en el **Capítulo IV**.

En cuanto a la montmorillonita, por lo general, adsorbe menos Cs que la illita a pesar de presentar mayor CIC, por no presentar como la illita, sitios de intercambio de alta afinidad. Distintos autores han estudiado la adsorción de Cs en montmorillonita en función de diversos factores como la fuerza iónica, el pH, la temperatura o la composición del electrolito (Dyer et al., 2000; Erten et al., 1988; Galambos et al., 2010; Krumhansl et al., 2001; Missana et al., 2004; Staunton y Roubaud, 1997; Tertre et al., 2005; Tsai et al., 2001; Wahlberg y Fishman, 1962; Wu et al., 2009; Yllera De Llano et al., 1998). Missana et al. (2013) han desarrollado un modelo de adsorción, con aplicación en los códigos geoquímicos, en el que se definen las reacciones de intercambio y los correspondientes coeficientes de selectividad implicados en la adsorción de Cs en montmorillonita. Este modelo será utilizado para la simulación de la adsorción de Cs en sistemas mixtos.

En cuanto a la caolinita, los estudios previos indican que su capacidad de adsorción de Cs es mucho menor a la de illita y montmorillonita (Adeleye et al., 1994; Ejeckam y Sherriff, 2005; Erten et al., 1988; Shahwan et al., 2005; Shahwan y Erten, 2002). Esto se debe a que la carga permanente negativa proveniente de las sustituciones isomórficas y su CIC son mucho más bajas.

No existen en la literatura modelos de adsorción de Cs en caolinita aplicables en los códigos geoquímicos, por lo que las reacciones y constantes son estimadas en este capítulo.

Algunos autores observan que la adsorción de Cs en caolinita es dependiente del pH (Westrich et al., 1995; Willms et al., 2004) y atribuyen este comportamiento al hecho de que la mayor parte de la carga de la caolinita proviene de los sitios  $\equiv\text{SOH}$ . Se identifican más de un tipo de sitios de adsorción de Cs en la caolinita (Ejeckam y Sherriff, 2005; Kim et al., 1996a; Kim et al., 1996b; Vasconcelos et al., 2007; Westrich et al., 1995), que se asocian, según cada estudio, a distintos sitios de intercambio, a sitios  $\equiv\text{SOH}$ , e incluso a la presencia de interláminas tipo 2:1 que se encuentren entremezcladas con las láminas de la propia caolinita. Esto quiere decir que la adsorción de Cs en caolinita, aunque no sea muy elevada, puede deberse a más de un mecanismo de retención.

## V.3 Adsorción de Cs en caolinita

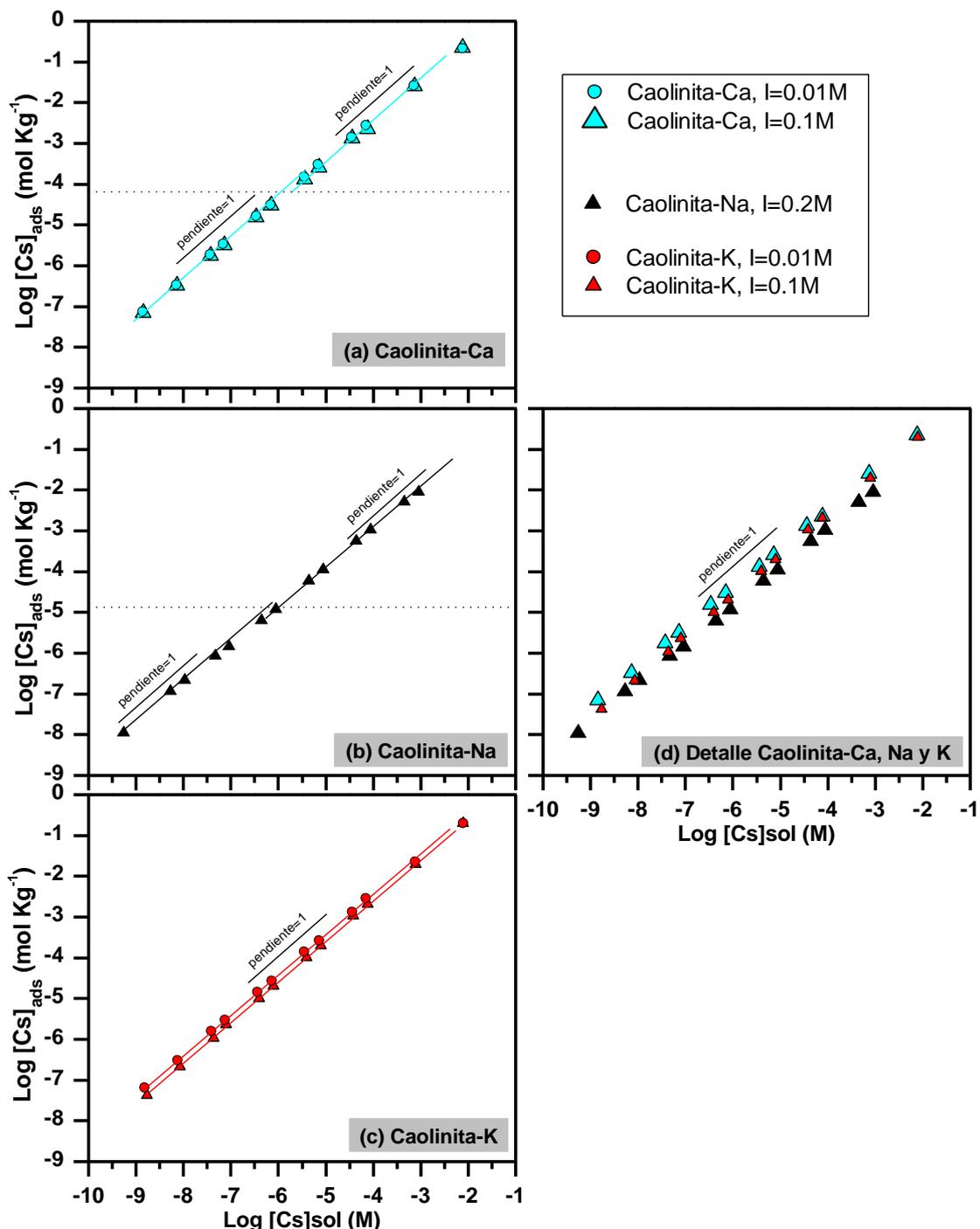
### V.3.1 Descripción de los resultados experimentales de adsorción

La adsorción de Cs se estudió en caolinita intercambiada con los cationes Na, K y Ca (caolinita-Ca, caolinita-Na y caolinita-K). Se realizaron isotermas de adsorción de acuerdo a las condiciones específicas detalladas en la **Tabla V.1**.

**Tabla V.1.** Condiciones experimentales de las isotermas de adsorción de Cs en caolinita

	Isotermas con caolinita-Ca	Isotermas con caolinita-Na	Isotermas con caolinita-K	Ensayos de pH con caolinita-Na
<b>Coloides</b>	Cao.KGa-1-b	Cao.KGa-1-b	Cao.KGa-1-b	Cao.KGa-1-b
<b>[coloides]</b>	10 g L <sup>-1</sup>	10 g L <sup>-1</sup>	10 g L <sup>-1</sup>	10 g L <sup>-1</sup>
<b>V de suspensión</b>	20 mL	20 mL	20 mL	20 mL
<b>pH</b>	5.8±0.2	7±0.2	5.8±0.2	De 2.5 a 10.5
<b>Ajuste de pH</b>	Tampón + NaOH ó HCl	Tampón + NaOH ó HCl	Tampón + NaOH ó HCl	Tampón + NaOH ó HCl
<b>[Cs] total</b>	De 2×10 <sup>-9</sup> a 1×10 <sup>-2</sup> M	De 6×10 <sup>-10</sup> a 1×10 <sup>-3</sup> M	De 2×10 <sup>-9</sup> a 1×10 <sup>-2</sup> M	1.3×10 <sup>-8</sup>
<b>Electrolito</b>	CaCl <sub>2</sub>	NaClO <sub>4</sub>	KCl	NaClO <sub>4</sub>
<b>Fuerza iónica</b>	0.01 y 0.1 M	0.2 M	0.01 y 0.1 M	0.01 y 0.2 M
<b>Tiempo de interacción</b>	7 días	7 días	7 días	7 días
<b>Centrifugación</b>	645000 g 30 min.	645000 g 30 min.	645000 g 30 min.	645000 g 30 min.

En la **Figura IV.1** se representa las isothermas de adsorción en las tres caolinitas: logaritmo de Cs adsorbido por masa de ilita ( $\text{mol Kg}^{-1}$ ) en función del logaritmo de Cs en solución ( $\text{mol L}^{-1}$ ). En las tres caolinitas, se observa una adsorción prácticamente lineal. Sin embargo, sí se observa un ligero cambio de pendiente en la caolinita-Ca (**Figura IV.1a**) y en la caolinita-Na (**Figura IV.1b**). Debido a que el catión  $\text{Cs}^+$  está presente como especie única de cesio en disolución, los dos segmentos lineales de pendiente 1 indican la existencia de dos tipos de sitios de adsorción de Cs.

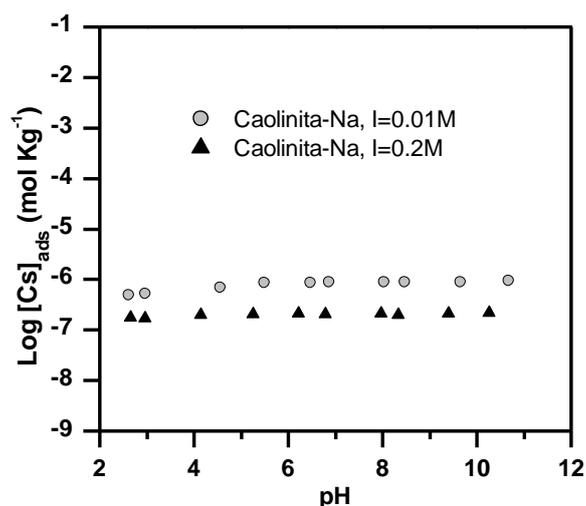


**Figura V.1.** Isothermas de adsorción de Cs en (a) caolinita-Ca, (b) caolinita-Na y (c) caolinita-K distintas fuerzas iónicas (las líneas se han dibujado como guía visual).

No se observa dependencia de la fuerza iónica en la caolinita-Ca (**Figura V.1a**) y una ligera dependencia caolinita-K (**Figura V.1c**), pero no es tan acusada como cabría esperar en un proceso de intercambio catiónico puro, lo que también fue observado por Carlsen y Bo (1982). Por ello, no se puede descartar que también se esté dando otro tipo de proceso de retención para el Cs en la caolinita.

En la **Figura V.1d** se representan las isotermas a fuerza iónica 0.1-0.2 M en caolinita-Ca, caolinita-Na y caolinita-K. Se observa que no destaca ningún catión (Na, K o Ca) frente a otro por su elevada selectividad respecto al Cs, ya que las isotermas prácticamente se solapan. La isoterma en caolinita-Na es algo más baja debido a que la fuerza iónica es ligeramente menor que en el resto (0.2 M frente 0.1 M).

En la **Figura V.2** se representa la adsorción de Cs en caolinita-Na en función del pH a dos fuerzas iónicas (0.01 y 0.2 M). Se observa que en este caso sí existe una clara dependencia de la adsorción con la fuerza iónica, como corresponde al mecanismo de intercambio catiónico. A partir de pH 5, especialmente a la menor fuerza iónica (0.01 M), la adsorción es ligeramente menor a medida que desciende el pH. Esto puede ser debido a la disolución de la arcilla y a la consecuente liberación de cationes al electrolito que compitan por los sitios de intercambio, tal como se observó en illita (Poinssot et al., 1999).



**Figura V.2.** Adsorción de Cs en caolinita-Na en función del pH a fuerza iónica  $I = 0.01$  M e  $I = 0.2$  M.

### V.3.2 Modelización de la adsorción de Cs en caolinita-Na

Para la modelización de la adsorción de Cs en caolinita-Na, se consideraron dos sitios de intercambio, de acuerdo con lo sugerido por los datos experimentales (**Figura V.1.b**) y con la literatura (Ejeckam y Sherriff, 2005; Kim et al., 1996a; Kim et al., 1996b; Vasconcelos et al., 2007; Westrich et al., 1995). La capacidad de uno de ellos, sitios Tipo 1 (T1), se deduce de la isoterma de adsorción (**Figura V.1.b**) en el punto del cambio de pendiente:  $5.3 \times 10^{-4}$  meq Kg<sup>-1</sup>. La capacidad de los sitios Tipo 2 (T2) se considera el resto de la CIC de la caolinita, es decir, prácticamente el valor total: 20 meq Kg<sup>-1</sup>.

Para el desarrollo de un modelo muy simplificado de la adsorción de Cs en la caolinita-Na se consideran las reacciones de intercambio de Cs en cada uno de los sitios considerados (T1 y T2):



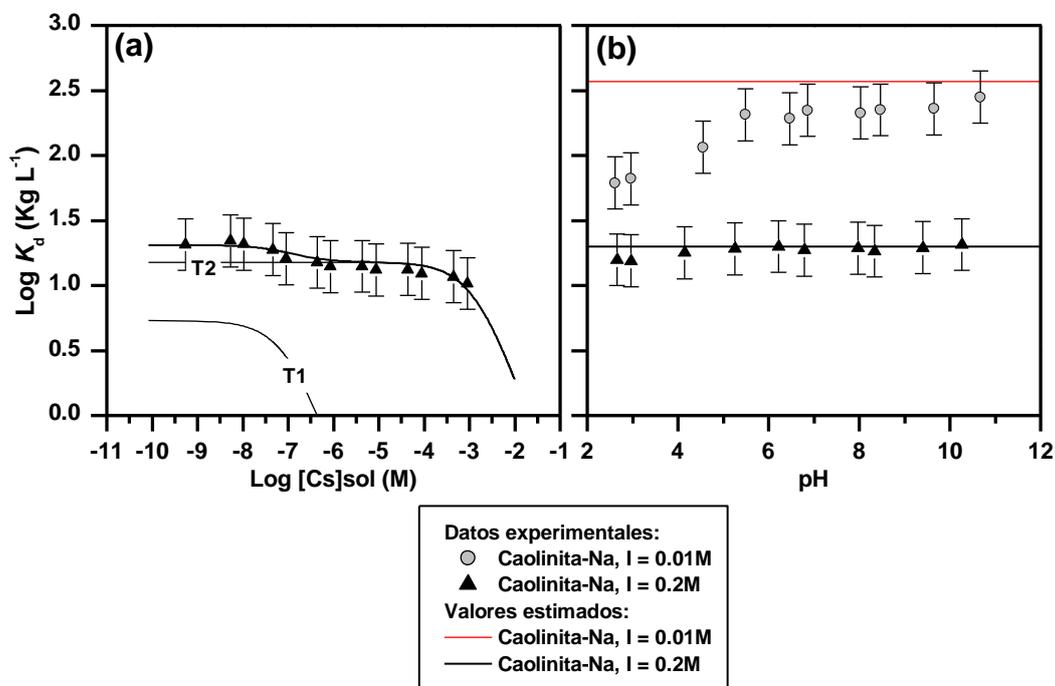
El coeficiente de selectividad  ${}_{Na}^{Cs}K_{GT}$  en los sitios T2 se estimó a partir de los valores de  $K_d$  (a través de la Ecuación III.33). El coeficiente en los sitios T1, se estimó a través del ajuste de los datos experimentales, una vez fijo el coeficiente en T2.

En la **Tabla V.2** se recogen la capacidad de cada uno de los sitios (T1 y T2) y los correspondientes coeficientes de selectividad Cs-Na estimados. En la **Figura V.3** se muestra los datos experimentales junto con los valores simulados utilizando los parámetros de la **Tabla V.2**.

En la **Figura V.3** se puede observar que el modelo desarrollado es capaz de predecir adecuadamente la adsorción de Cs en caolinita-Na a fuerza iónica 0.2 M pero que sin embargo sobrestima la adsorción de Cs a fuerza iónica 0.01 M, especialmente a pH ácido. Esto puede

**Tabla V.2.** Capacidad y coeficientes de selectividad en los sitios de intercambio de caolinita-Na (T1 y T2)

	Sitios-T1	Sitios-T2
<b>Capacidad</b> (meq Kg <sup>-1</sup> )	5.3×10 <sup>-4</sup>	20
<b>Log</b> ${}_{Na}^{Cs}K_{GT}$	6.4	2.1



**Figura V.3.** Adsorción de Cs en caolinita-Na (a) isoterma de adsorción y (b) adsorción en función del pH (los puntos indican valores experimentales y las líneas indican los valores estimados con los parámetros de la **Tabla V.2**, las líneas marcadas con T1 y T2 indican los valores de adsorción simulados relativos a cada uno de los sitios de intercambio).

ser debido a que en el modelo no se considera la reacción de intercambio K-Na. La competencia del catión  $K^+$  por los sitios de intercambio afectaría especialmente a baja fuerza iónica y a pH ácido, donde cantidades traza de cationes  $K^+$  pueden ser liberados al electrolito por la disolución de la arcilla.

Se observa que los sitios Tipo 1 (T1, **Figura V.3a**) tiene una contribución muy baja a la adsorción de Cs en caolinita, a pesar del alto coeficiente de intercambio ( $\text{Log}_{Na}^{Cs}K_{GT} = 6.4$ ) debido a que su capacidad es muy pequeña ( $5.3 \times 10^{-4}$ ). El valor de coeficiente de intercambio Cs-Na en los sitios T1 de caolinita es muy similar al valor obtenido en los FES-1 en illita (**Tabla IV.3**, en illita  $\text{Log}_{Na}^{Cs}K_{GT}^{FES.1} = 6.8$ ), lo que sugiere la misma naturaleza de ambos sitios de adsorción. Por tanto, los sitios T1 en caolinita podrían asociarse a sitios FES (**Apartado IV.2**) de las interláminas de arcilla 2:1 que se encuentren entremezcladas con las láminas de la propia caolinita. Los sitios T2 podrían asociarse a los sitios planares de la superficie basal de las láminas de caolinita, como indican Vasconcelos et al. (2007).

## V.4 Adsorción de Cs en sistemas arcillosos mixtos

Para comprender la contribución de las distintas arcillas a la adsorción de Cs y validar la aplicación de los modelos individuales de adsorción al sistema mixto, se prepararon las siguientes suspensiones arcillosas mixtas con las siguientes proporciones: una suspensión de illita 60%, mont.FEBEX 20 % y caolinita 20%; y otra suspensión de illita 50% y mont.FEBEX 50%,

Se realizaron isotermas de adsorción en ambas suspensiones de acuerdo con las condiciones experimentales que se recogen en la **Tabla V.3**.

**Tabla V.3.** Condiciones en las isotermas de adsorción de Cs en mezclas de arcillas

	<b>Isotermas con illita-Na, mont.FEBEX-Na y caolinita-Na</b>	<b>Isotermas con illita-Na y mont.FEBEX-Na</b>
<b>Coloides</b>	Illita du Puy Montmorillonita FEBEX Cao.KGa-1-b	Illita du Puy Montmorillonita FEBEX
<b>[coloides]</b>	Illita-Na: $0.6 \text{ g L}^{-1}$ Mont.FEBEX-Na: $0.2 \text{ g L}^{-1}$ Caolinita-Na: $0.2 \text{ g L}^{-1}$	Illita-Na: $0.5 \text{ g L}^{-1}$ Mont.FEBEX-Na: $0.5 \text{ g L}^{-1}$
<b>V de suspensión</b>	20 mL	20 mL
<b>pH</b>	$7 \pm 0.2$	$7 \pm 0.2$
<b>Ajuste de pH</b>	Tampón + NaOH ó HCl	Tampón + NaOH ó HCl
<b>[Cs] total</b>	De $6 \times 10^{-10}$ a $1 \times 10^{-3}$ M	De $6 \times 10^{-10}$ a $1 \times 10^{-3}$ M
<b>Electrolito</b>	$\text{NaClO}_4$	$\text{NaClO}_4$
<b>Fuerza iónica</b>	0.2 M	0.2 M
<b>Tiempo de interacción</b>	7 días	7 días
<b>Centrifugación</b>	645000 g, 30 min.	645000 g, 30 min.

Se lleva a cabo la modelización de los datos experimentales, considerando las reacciones y coeficientes de selectividad en cada una de las arcillas:

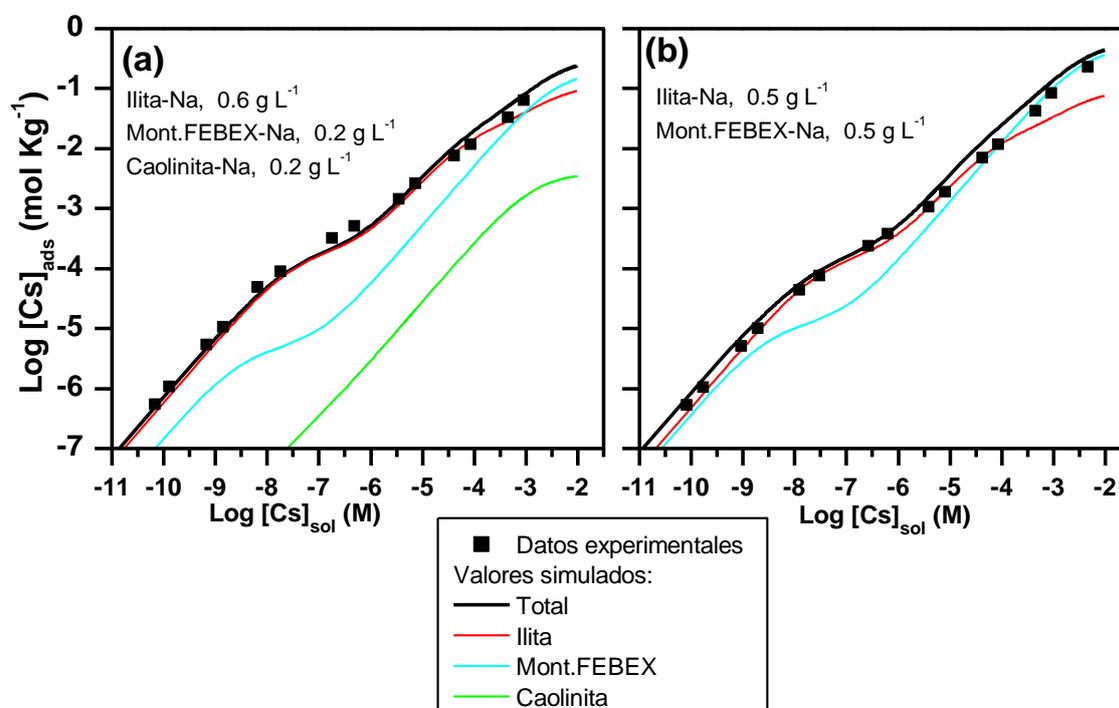
- Para illita se utilizan las reacciones de intercambio Cs-Na en cada uno de los sitios de intercambio (FES.1, FES.2 y Planares, **Tabla IV.2**), en illita colapsada de acuerdo con la fuerza iónica 0.2 M, y los correspondientes coeficientes de selectividad estimados en el **Capítulo IV (Tabla IV.3)**.

- Para la mont.FEBEX se utilizan las reacciones de intercambio Cs-Na en los dos sitios de adsorción definidos por Missana et al. (2013) y los correspondientes coeficientes de selectividad, que se recoge en la **Tabla V.4**. Uno de los tipos de sitios considerados, los sitios-T2, se corresponden con los sitios planares. Además, la mont.FEBEX tiene un porcentaje de interestratificados illita/esmectita, que se refleja en la existencia de sitios de adsorción de alta afinidad, sitios-T1, similares a los FES de la illita.

- Para la caolinita se utilizan las reacciones de intercambio Cs-Na en los sitios T1 y T2 y sus correspondientes coeficientes de selectividad estimados en este capítulo (**Tabla V.2**).

**Tabla V.4.** Capacidad y coeficientes de selectividad en los sitios de intercambio de mont.FEBEX-Na (T1 y T2)

	Sitios-T1	Sitios-T2
Capacidad (meq Kg <sup>-1</sup> )	0.023	1020
$\text{Log}_{Na}^{Cs}K_{GT}$	7.6	1.7



**Figura V.4.** Adsorción de Cs en sistemas arcillosos mixtos: **(a)** illita-mont.FEBEX-caolinita (0.6-0.2-0.2 g L<sup>-1</sup>), **(b)** illita-mont.FEBEX (0.5-0.5 g L<sup>-1</sup>).

Las isothermas de adsorción en las suspensiones arcillosas mixtas se muestran en la **Figura V.4**, donde se representa el logaritmo de los moles de Cs adsorbido por masa de total de arcilla ( $\text{mol Kg}^{-1}$ ) frente a la concentración de Cs en disolución (M). En la figura, se representan juntos los valores experimentales y los valores simulados utilizando los modelos desarrollados independientemente para cada una de las arcillas.

Se puede observar (**Figura V.4**) que la aplicación conjunta de los tres modelos es capaz de predecir adecuadamente la adsorción de Cs en los sistemas mixtos.

En la **Figura V.4.a**, que presenta la isoterma de adsorción de Cs en suspensión mixta ilita-mont.FEBEX-caolinita (60:20:20), se observa que la adsorción de Cs está dominada por la ilita en todo el intervalo de concentraciones estudiadas, exceptuando las concentraciones de Cs muy elevadas ( $[\text{Cs}] > 10^{-3} \text{M}$ ). La adsorción de Cs en caolinita es en la práctica despreciable en comparación con lo adsorbido por ilita y mont.FEBEX.

En la **Figura V.4.b**, que presenta la isoterma de adsorción de Cs en suspensión mixta ilita-mont.FEBEX (50:50), se observa que ilita y mont.FEBEX contribuyen prácticamente en el mismo grado a la adsorción de Cs cuando se encuentra en concentraciones muy pequeñas ( $\text{Log}[\text{Cs}_{\text{sol}}] < 10^{-9} \text{M}$ ). A este nivel, los responsables de la adsorción son los FES, sitios altamente selectivos. A una concentración intermedia de Cs (entre  $10^{-9}$  y  $10^{-4}$ ), la ilita domina la adsorción debido a que presenta una mayor capacidad de FES (ilita  $0.29 \text{ meq Kg}^{-1}$ ; mont.FEBEX  $0.023 \text{ meq Kg}^{-1}$ ) que siguen adsorbiendo a esa concentración. A una concentración de Cs elevada ( $> 10^{-4} \text{M}$ ), la mont.FEBEX pasa a dominar la adsorción ya que presenta una capacidad mayor de sitios planares que la ilita colapsada (ilita  $210 \text{ meq Kg}^{-1}$ ; mont.FEBEX  $1020 \text{ meq Kg}^{-1}$ ).

Por lo tanto, la contribución de la mont.FEBEX a la adsorción de Cs debe considerarse junto con la de la ilita a la hora de predecir la adsorción de Cs en los sistemas arcillosos mixtos, y en su migración en el medio ambiente.

## V.5 Resumen y conclusiones

La adsorción de Cs en caolinita fue similar con los distintos cationes de intercambio (Ca, Na y K). Las isothermas fueron prácticamente lineales, con un cambio de pendiente muy ligero en caolinita-Ca y caolinita-Na, de lo que se deduce que existen dos sitios de adsorción de Cs. La disminución de la fuerza iónica tuvo menor efecto del que cabría esperar en un intercambio catiónico puro, por lo probablemente el Cs se esté adsorbiendo además mediante otros mecanismos de retención. Sería necesario investigar este punto con más detalle.

Para la modelización de la adsorción de Cs en caolinita-Na se consideraron el intercambio en dos tipos de sitios de adsorción, para los que se estimaron los correspondientes coeficientes de selectividad. Este modelo muy simplificado permitió explicar suficientemente la adsorción de Cs en caolinita-Na.

La aplicación conjunta de los modelos independientes en ilita-Na, mont.FEBEX-Na y caolinita-Na fue capaz de predecir la adsorción de Cs en las condiciones estudiadas y la contribución de cada arcilla al proceso. Se observó que la caolinita tiene menor efecto en la adsorción de Cs que la ilita y la mont.FEBEX en sistemas arcillosos mixtos. La mont.FEBEX o la

ilita dominan la adsorción de Cs en función de la concentración de Cs en el medio: la ilita domina a concentraciones menores de Cs en el medio debido a la abundancia de sitios de intercambio altamente selectivos mientras que la mont.FEBEX pasa a dominar la adsorción a altas concentraciones de Cs debido a su alta CIC.

## V.6 Referencias

- Adeleye, S.A., Clay, P.G. y Oladipo, M.O.A., 1994. Sorption of cesium, strontium and europium ions on clay-minerals. *J. Mater. Sci.* 29, 954-958.
- Bradbury, M.H. y Baeyens, B., 2000. A generalised sorption model for the concentration dependent uptake of caesium by argillaceous rocks. *J. Contam. Hydrol.* 42, 141-163.
- Carlsen, L. y Bo, P., 1982. Sorption of Radionuclides on Clay Materials, Proceedings of Environmental Migration of Long-Lived Radionuclides. IAEA, Vienna.
- Dyer, A., Chow, J.K.K. y Umar, I.M., 2000. The uptake of caesium and strontium radioisotopes onto clays. *J. Mater. Chem.* 10, 2734-2740.
- Ejeckam, R.B. y Sherriff, B.L., 2005. A Cs-133, Si-29, and Al-27 MAS NMR spectroscopic study of Cs adsorption by clay minerals: Implications for the disposal of nuclear wastes. *Can. Mineral.* 43, 1131-1140.
- Erten, H.N., Aksoyoglu, S., Hatipoglu, S. y Gokturk, H., 1988. Sorption of cesium and strontium on montmorillonite and kaolinite. *Radiochim. Acta* 44-5, 147-151.
- Francis, C.W. y Brinkley, F.S., 1976. Preferential adsorption of <sup>137</sup>Cs on micaceous minerals in contaminated freshwater sediments. *Nature* 260, 511-513.
- Galambos, M., Paucova, V., Kufcakova, J., Rosskopfova, O., Rajec, P. y Adamcova, R., 2010. Cesium sorption on bentonite and montmorillonite K10. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 284, 55-64.
- Kim, Y., Cygan, R.T. y Kirkpatrick, R.J., 1996a. <sup>133</sup>Cs NMR and XPS investigation of cesium adsorbed on clay minerals and related phases. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 1041-1052.
- Kim, Y., Kirkpatrick, R.J. y Cygan, R.T., 1996b. <sup>133</sup>Cs NMR study of cesium on the surfaces of kaolinite and illite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 4059-4074.
- Komarneni, S., 1979. Cesium adsorption by clay minerals and shales at elevated temperatures. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 43, 397-400.
- Komarneni, S. y Roy, D.M., 1979. Shales as a radioactive waste repository. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 41, 1793-1796.
- Krumhansl, J.L., Brady, P.V. y Anderson, H.L., 2001. Reactive barriers for <sup>137</sup>Cs retention. *J. Contam. Hydrol.* 47, 233-240.
- Missana, T., Benedicto, A., García-Gutiérrez, M. y Alonso, U., 2013. Modelling of cesium retention onto Na-, K- and Ca-smectite: analysis the effects of ionic strength, exchange cations and competing solution cations and selectivity coefficients determination. *Geochim. Cosmochim. Acta* In press.
- Missana, T., García-Gutiérrez, M. y Alonso, U., 2004. Kinetics and irreversibility of cesium and uranium sorption onto bentonite colloids in a deep granitic environment. *Appl. Clay Sci.* 26, 137-150.

- Poinsot, C., Baeyens, B. y Bradbury, M., 1999. Experimental and modelling studies of caesium sorption on illite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, 3217-3227.
- Sawhney, B.L., 1970. Potassium and cesium ion selectivity in relation to clay mineral structure. *Clay Clay Min.* 18, 47-52.
- Sawhney, B.L., 1972. Selectivity adsorption and fixation of cations by clay minerals: a review. *Clay Clay Min.* 20, 93-100.
- Shahwan, T., Akar, D. y Eroglu, A.E., 2005. Physicochemical characterization of the retardation of aqueous Cs<sup>+</sup> ions by natural kaolinite and clinoptilolite minerals. *J. Colloid Interf. Sci.* 285, 9-17.
- Shahwan, T. y Erten, H.N., 2002. Thermodynamic parameters of Cs<sup>+</sup> sorption on natural clays. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 253, 115-120.
- Staunton, S. y Roubaud, M., 1997. Adsorption of <sup>137</sup>Cs on montmorillonite and illite: effect of charge compensating cation, ionic strength, concentration of Cs, K and fulvic acid. *Clays Clay Miner.* 45 251-260.
- Tamura, T. y Jacobs, D.G., 1960. Structural implications in cesium sorption. *Health Phys.* 2, 391-398.
- Tertre, E., Berger, G., Castet, S., Loubet, M. y Giffaut, E., 2005. Experimental sorption of Ni<sup>2+</sup>, Cs<sup>+</sup> and Ln<sup>3+</sup> onto montmorillonite up to 150 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 21, 4937-4948.
- Tsai, S.C., Ouyang, S. y Hsu, C.N., 2001. Sorption and diffusion behaviour of Cs and Sr on Jih-Hsing bentonite. *Appl. Radiat. Isot.* 54, 209-215.
- Vasconcelos, I.F., Bunker, B.A. y Cygan, R.T., 2007. Molecular dynamics modeling of ion adsorption to the basal surfaces of kaolinite. *J. Phys. Chem. C* 111, 6753-6762.
- Wahlberg, J.S. y Fishman, M.J., 1962. Adsorption of cesium on clay minerals. *Geological Survey Bulletin* 1140 1140-A, 30.
- Westrich, H.R., Cygan, R.T., Brady, P.V., Nagy, K.L., Anderson, H.L., Kim, Y. y Kirkpatrick, R.J., 1995. The Sorption Behavior of Cs and Cd onto Oxide and Clay Surfaces, *Proceedings of the waste management conference, Tucson.*
- Willms, C., Li, Z., Allen, L. y Evans, C.V., 2004. Desorption of cesium from kaolinite and illite using alkylammonium salts. *Appl. Clay Sci.* 25, 125-133.
- Wu, J., Li, B., Liao, J., Feng, Y., Zhang, D., Zhao, J., Wen, W., Yang, Y. y Liu, N., 2009. Behaviour and analysis of cesium adsorption on montmorillonite mineral. *J. Environ. Radioact.* 100, 914-920.
- Yllera de Llano, A., Hernández, A. y García-Gutiérrez, M., 1998. Cesium Sorption studies on Spanish clay materials. *Radiochim. Acta* 82, 275-278.

## **Capítulo VI. Adsorción de Ga en ilita y montmorillonita**



## VI.1 Objetivos

El objetivo general de este capítulo es estudiar la adsorción de galio (Ga) en coloides de illita y montmorillonita (mont.FEBEX).

El Ga presenta una especiación compleja y se espera que se retenga en las arcillas no sólo por el mecanismo de intercambio catiónico (como el cesio) sino también a través de la formación de complejos superficiales que pueden involucrar distintas especies de Ga, presentes en solución. Por lo tanto, el estudio incluye el análisis experimental y el desarrollo de un modelo de adsorción de Ga que considera en conjunto los mecanismos de complejación superficial e intercambio catiónico. Dado el gran número de especies de Ga y la variedad de sitios de adsorción en las arcillas, se persigue reducir en la medida de lo posible el número de parámetros libres en el modelo.

Para ello se plantean los siguientes objetivos parciales:

*i)* Estudiar experimentalmente la adsorción de Ga en illita y mont.FEBEX en el rango más amplio posible de condiciones de pH, concentración de Ga y fuerza iónica.

*ii)* Identificar los posibles mecanismos de adsorción y aplicar la teoría de relación lineal de energía libre (RLEL) para estimar las constantes de complejación y reducir así el número de parámetros libres para ajuste.

*iii)* Interpretar el papel de los coloides de arcilla en la solubilidad del Ga.

*iv)* Desarrollar un modelo de adsorción capaz de explicar la adsorción de Ga en illita y mont.FEBEX, basado en lo aprendido de los objetivos *i*, *ii* y *iii*.

## VI.2 Antecedentes bibliográficos

Existen muy pocos estudios relativos al comportamiento del Ga en el medio ambiente en general, y a su adsorción en materiales geológicos en particular.

Su carácter anfótero y su marcada tendencia a hidrolizarse podrían determinar su comportamiento de adsorción en las superficies minerales. En general, se observa una tendencia común de la adsorción de Ga en óxidos ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeOOH}$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ) y carbonatos ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ) (Lin et al., 1997; Persson et al., 2006; Pokrovsky et al., 2004): existe un pico de adsorción máxima a pH ácido-neutro seguido de una brusca caída de la adsorción en torno a pH 8-10. Esta tendencia ha sido explicada en base a modelos de complejación superficial, utilizando distintas reacciones dependiendo del caso.

En cuanto a la adsorción en arcillas, se han realizado investigaciones elementales en bentonita bajo condiciones extremadamente ácidas, en las que se observó la máxima adsorción al máximo pH estudiado, pH 3 (Chegrouche y Bensmaili, 2002). En caolinita, se observó la máxima adsorción entre pH 3 y 6 (Takahashi et al., 1999). Sin embargo, el efecto de la fuerza iónica o de la concentración de Ga nunca se ha considerado en estos estudios. Tampoco se han propuesto modelos mecanicistas para interpretar la adsorción de Ga en

arcillas. En resumen, los conocimientos acerca del comportamiento de adsorción de Ga en arcillas son muy escasos y su estudio en la literatura es prácticamente inexistente, a excepción de los trabajos arriba comentados.

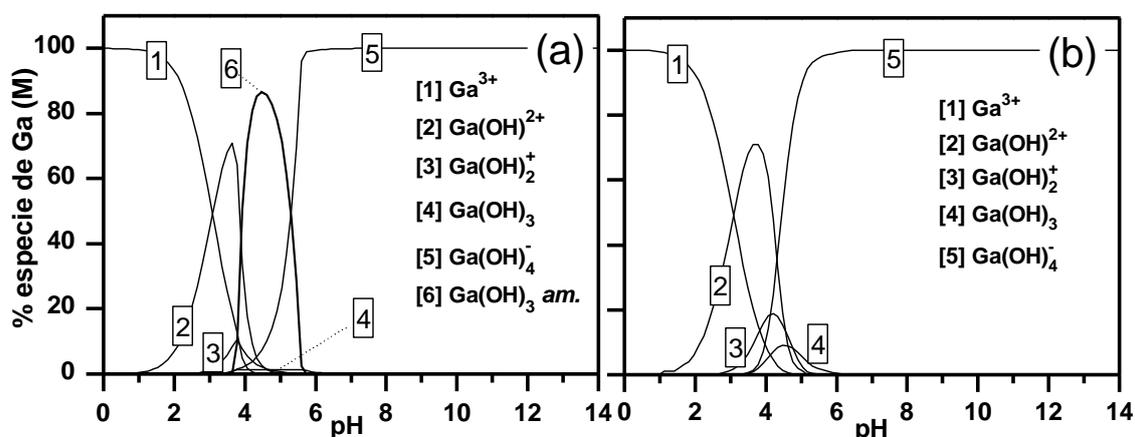
### VI.3 Especiación de Ga

Se ha analizado la especiación del Ga en función del pH para identificar las especies de Ga que puedan estar involucradas en la adsorción. Para ello se ha utilizado la base de datos estándar EQ3/6 (Wolery, 1992), incluyendo las reacciones y constantes recogidas en la **Tabla VI.1**, tomadas de Benézéth et al. (1997) y Baes y Mesmer (1986).

El Ga es un elemento poco soluble. Sin embargo, hay evidencias de que la presencia de óxidos como la goetita o la sílice previenen la precipitación de oxi-hidróxidos de Ga, debido a la rápida interacción entre las especies monoméricas de Ga y la superficie de los minerales (Persson et al., 2006; Pokrovski et al., 2002). Cabe esperar un efecto similar de los coloides de arcilla a la hora de estabilizar el Ga en la suspensión frente a la precipitación.

**Table VI.1.** Reacciones y constantes de solubilidad e hidrólisis de Ga tomadas de Benézéth et al. (1997) y Baes y Mesner (1986)

Reacciones	Log K
$Ga^{3+} + H_2O \xrightleftharpoons{K_{h,1}} Ga(OH)^{2+} + H^+$	-2.85
$Ga(OH)^{2+} + H_2O \xrightleftharpoons{K_{h,2}} Ga(OH)_2^+ + H^+$	-4.43
$Ga(OH)_2^+ + H_2O \xrightleftharpoons{K_{h,3}} Ga(OH)_3^0 + H^+$	-4.66
$Ga(OH)_3^0 + H_2O \xrightleftharpoons{K_{h,4}} Ga(OH)_4^- + H^+$	-3.72
$Ga^{3+} + 3 H_2O \leftrightarrow Ga(OH)_3(am) + 3 H^+$	-5.64



**Figura VI.1** Especiación de Ga en función del pH ( $[Ga]= 4 \times 10^{-5}$  M,  $I=0.01$ M) de acuerdo con las reacciones y constantes de la Tabla VI.1 (a) incluyendo y (b) excluyendo la reacción de precipitación de  $Ga(OH)_3(am)$ .

La **Figura VI.1** muestra la especiación de Ga a fuerza iónica 0.01 M y a una concentración de Ga de  $4 \times 10^{-5}$  M (condiciones representativas de los ensayos de adsorción). Se ha analizado

la especiación incluyendo la posible reacción de precipitación del sólido  $\text{Ga}(\text{OH})_3$  (am) (**Figura VI.1a**) y excluyéndola (**Figura VI.1b**).

Se puede observar (**Figura VI.1a**) que, en ausencia de sólidos adsorbentes (y a la concentración estudiada), el Ga precipitaría como  $\text{Ga}(\text{OH})_3$  (am) entre pH 3.5 y pH 5.6, lo que será tenido en cuenta durante el proceso de modelización de la adsorción.

En ambos casos (permitiendo o no la precipitación del Ga), los diagramas de especiación muestran que el  $\text{Ga}^{3+}$  es la especie predominante en solución a pH menor de 3. A continuación, las distintas especies de hidrólisis se van formando sucesivamente a medida que el pH aumenta. A partir de pH 6, el anión  $\text{Ga}(\text{OH})_4^-$  es la única especie en solución.

La especie aniónica predomina a un pH relativamente bajo, lo que puede ser determinante del comportamiento de adsorción del Ga. Si bien la carga total de una arcilla es negativa, los sitios  $\equiv\text{SOH}$  tienen una carga variable con el pH, que puede ser positiva al pH de formación de la especie  $\text{Ga}(\text{OH})_4^-$ . Esto favorecería la retención de Ga en la arcilla.

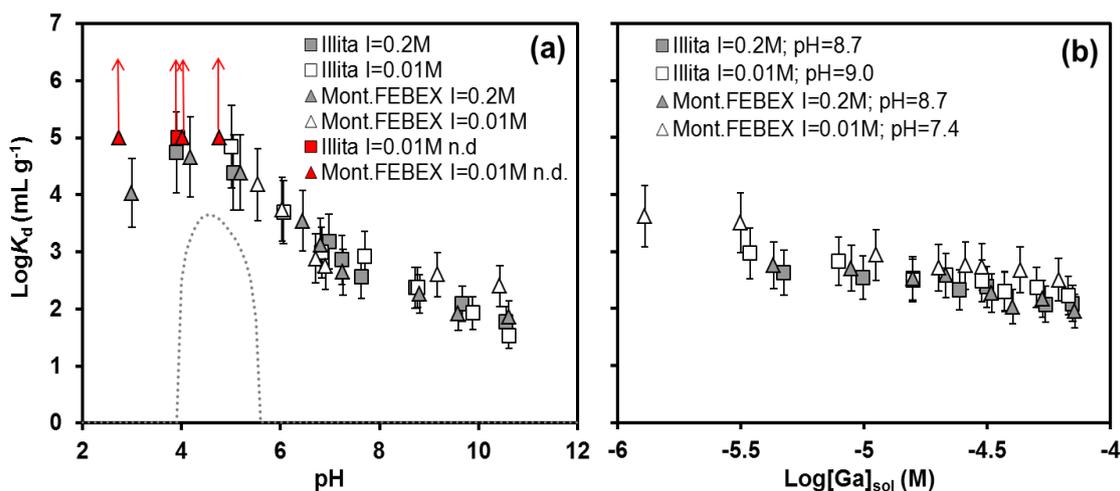
## VI.4 Descripción de los resultados experimentales de adsorción

Se realizaron experimentos de adsorción en illita-Na y mont.FEBEX-Na en función del pH e isotermas de adsorción, en las condiciones que se resumen en la **Tabla VI.2**.

En la **Figura VI.2a**, se representa el logaritmo del coeficiente de distribución de Ga ( $\text{Log}K_d$ ) en illita-Na y mont.FEBEX-Na frente al pH, a la concentración total de Ga de  $4 \times 10^{-5}$  M a dos fuerzas iónicas diferentes (0.01 y 0.2 M en  $\text{NaClO}_4$ ). En la **Figura VI.2b**, se representan las iso-

**Tabla VI.2.** Condiciones en las ensayos de adsorción de Ga

	Ensayos de pH con illita-Na	Ensayos de pH mont.FEBEX-Na	Isotermas con illita-Na	Isotermas mont.FEBEX-Na
<b>Coloides</b>	Illita du Puy	Montmorillonita FEBEX	Illita du Puy	Montmorillonita FEBEX
<b>[coloides]</b>	1 g L <sup>-1</sup>	1 g L <sup>-1</sup>	1 g L <sup>-1</sup>	1 g L <sup>-1</sup>
<b>V de suspensión</b>	20 mL	20 mL	20 mL	20 mL
<b>pH</b>	De 2.7 a 10.6	De 3.9 a 10.6	9.0 y 8.7	7.4 y 8.7
<b>Ajuste del pH</b>	NaOH ó HCl	NaOH ó HCl	NaOH ó HCl	NaOH ó HCl
<b>[Ga] total</b>	$4 \times 10^{-5}$ M	$4 \times 10^{-5}$ M	De $6 \times 10^{-6}$ a $8 \times 10^{-5}$ M	De $6 \times 10^{-6}$ a $8 \times 10^{-5}$ M
<b>Electrolito</b>	$\text{NaClO}_4$	$\text{NaClO}_4$	$\text{NaClO}_4$	$\text{NaClO}_4$
<b>Fuerza iónica</b>	0.01 y 0.2 M	0.01 y 0.2 M	0.01 y 0.2 M	0.01 y 0.2 M
<b>Tiempo de interacción</b>	7 días	7 días	7 días	7 días
<b>Centrifugación</b>	645000 g 30 min.	645000 g 30 min.	645000 g 30 min.	645000 g 30 min.



**Figura VI.2.** Adsorción de Ga en ilita y mont.FEBEX; (a) adsorción en función del pH a  $[Ga]_{\text{tot}} = 4 \cdot 10^{-5}$  M y (b) isothermas de adsorción. Los puntos rojos indican el valor mínimo valor de  $\text{Log} K_d$  de acuerdo con el límite de detección (valor real de  $K_d$  indeterminado debido a  $[Ga]_{\text{sol}}$  no detectado). La línea punteada representa el  $\text{Log}K_d$  aparente correspondiente a la precipitación de Ga simulada en ausencia de coloides.

termas de adsorción de Ga en ilita-Na y mont.FEBEX-Na, es decir, los valores de  $\text{Log}K_d$  en función del logaritmo de la concentración final de Ga en solución, a las dos fuerzas iónicas (0.01 y 0.2 M en  $\text{NaClO}_4$ ), a pH fijo (9.0, 8.7, 7.4).

En algunos puntos, el valor de  $\text{Log}K_d$  no se pudo determinar debido a que la concentración de Ga en solución estaba por debajo del límite de detección del ICP-AES ( $4 \times 10^{-7}$  M), indicando una adsorción muy elevada en los coloides de arcilla. De todas formas, considerando una concentración de Ga en solución de  $4 \times 10^{-7}$  M (equivalente al límite de detección), se obtiene un valor de  $\text{Log}K_d = 5$ , por lo que el valor real de  $\text{Log}K_d$  en estos puntos (indicados en la **Figura IV.2** en color rojo) será siempre igual o mayor a 5.

La **Figura VI.2** muestra que el comportamiento de adsorción de Ga en ilita y mont.FEBEX es muy similar. En ambas arcillas, las curvas de  $\text{Log}K_d$  en función del pH a  $I = 0.2$  M (**Figura VI.2a**) presentan un máximo alrededor de pH 4. A medida que aumenta el pH el valor de  $\text{Log}K_d$  desciende hasta pH 8.5. Después los valores de  $\text{Log}K_d$  se mantienen aproximadamente constantes entre pH 8.5 y 11. En general, se observa que la adsorción de Ga presenta una tendencia decreciente con el aumento del pH, lo que indica que la complejación de aniones puede jugar un papel importante.

Además de los valores experimentales, la **Figura VI.2a** muestra la simulación de los valores de “ $\text{Log}K_d$  aparentes” correspondientes a la precipitación de Ga en ausencia de sólidos adsorbentes. El “ $\text{Log}K_d$  aparente” se calculó considerando el Ga precipitado como si fuese adsorbido. Experimentalmente, la fase sólida y adsorbente y el precipitado se separan de la fase líquida y el Ga precipitado podría confundirse con el adsorbido.

En todo el intervalo de pH en el que el Ga podría precipitar (4-5.8), los valores de  $\text{Log}K_d$  experimentales son siempre más elevados que los valores de “ $\text{Log}K_d$  aparentes”. Esto indica

que, aunque no se puede descartar hasta ahora que exista precipitación, los valores experimentales de  $K_d$  no podrían explicarse únicamente por el proceso de precipitación de Ga.

No se observó efecto de la fuerza iónica a pH mayor de 4.8. A pH menor de 4.8, se obtuvieron valores de  $\text{Log } K_d$  más elevados con la menor fuerza iónica (0.01 M), lo que indica que probablemente se está dando el mecanismo de intercambio catiónico.

La adsorción aproximadamente constante entre pH 8.5 y 11 sugiere que se está produciendo la saturación de los sitios de adsorción disponibles. Las isothermas de adsorción a pH básico pueden dar más información acerca de la saturación. Se observó una tendencia similar en las isothermas de illita y mont.FEBEX (**Figura VI.2.b**), con una ligera pendiente negativa, que vuelve a ser indicativa de saturación de los sitios de adsorción a los pH estudiados (7.4-9).

## VI.5 Modelización de la adsorción de Ga en illita y mont.FEBEX

Para la modelización de la adsorción de Ga en illita y mont.FEBEX, se consideraron los mecanismos de complejación superficial (en los sitios  $\equiv\text{SOH}$ ) y de intercambio catiónico (en los sitios de intercambio), ya que los datos experimentales mostraron evidencias de los dos mecanismos.

### VI.5.1 Definición de los sitios de adsorción: densidad y reactividad

Se considera un solo tipo de sitios de intercambio para el Ga en illita y mont.FEBEX. Se utiliza un valor de CIC de la illita de  $225 \text{ meq Kg}^{-1}$  ("valor de referencia" dado para una "illita de referencia" por Baeyens y Bradbury (2004)). Se utiliza un valor de CIC de la mont.FEBEX de  $102 \text{ meq Kg}^{-1}$ , determinado en la mont.FEBEX (Huertas et al., 2000).

Se consideran dos tipos de sitios  $\equiv\text{SOH}$  en illita y mont.FEBEX, de acuerdo con lo indicado en la literatura (Baeyens y Bradbury, 1997; Bradbury y Baeyens, 2009a; Missana et al., 2008; Missana y García-Gutiérrez, 2007). Se distingue entre "sitios fuertes" ( $\equiv\text{S}^{\text{F}}\text{OH}$ ), que exhiben alta reactividad pero menor densidad, y "sitios débiles" ( $\equiv\text{S}^{\text{D}}\text{OH}$ ), que por el contrario presentan mayor densidad pero baja reactividad.

En la literatura, los sitios  $\equiv\text{SOH}$  fuertes y débiles no se relacionan con grupos funcionales concretos. Sin embargo, se puede observar una analogía de los sitios fuertes y débiles con los grupos silanol y aluminol identificados en los bordes de las arcillas (Stadler y Schindler, 1993). Los grupos silanol que son abundantes y poco reactivos (Chisholm-Brause et al., 2001) se corresponderían con los "sitios débiles" ( $\equiv\text{S}^{\text{D}}\text{OH} \approx \equiv\text{SiOH}$ ). Los grupos aluminol que son más escasos pero altamente reactivos se corresponderían con los "sitios fuertes" ( $\equiv\text{S}^{\text{F}}\text{OH} \approx \equiv\text{AlOH}$ ). Esta asociación ya ha sido sugerida previamente en la literatura (Strawn et al., 2004).

Se estima que la densidad de grupos aluminol constituye un 30-50% de la densidad grupos silanol en las arcillas de tipo 2:1, en base a su estructura ideal (Tertre et al., 2006; Tournassat et al., 2004; Zarzycki y Thomas, 2006). El ratio entre grupos fuertes y débiles es más bajo (**Tabla VI.3**), lo que probablemente se debe a que no todos los grupos aluminol están disponibles para adsorción de iones. Por lo tanto, los sitios fuertes y débiles corresponderían a

**Tabla VI.3.** CIC, densidad y constantes de acidez de los sitios de adsorción en ilita y mont.FEBEX

	<b>Ilita</b>	<b>Mont.FEBEX</b>
<b>CIC (meq Kg<sup>-1</sup>)</b>	225 <sup>(1)</sup>	1020 <sup>(2)</sup>
<b>Sitios Fuertes (≡S<sup>F</sup>OH)</b>		
Densidad de sitios (μeq / m <sup>2</sup> )	0.021 <sup>(3)</sup>	0.061 <sup>(4)</sup>
Reacciones	Log K <sup>(3)</sup>	Log K <sup>(4)</sup>
≡ S <sup>F</sup> OH <sub>2</sub> <sup>+</sup> ↔ ≡ S <sup>F</sup> OH + H <sup>+</sup>	-4.5	-4.8
≡ S <sup>F</sup> OH ↔ ≡ S <sup>F</sup> O <sup>-</sup> + H <sup>+</sup>	-9.5	-9.9
<b>Sitios Débiles (≡S<sup>D</sup>OH)</b>		
Densidad de sitios (μeq / m <sup>2</sup> )	0.95 <sup>(5)</sup>	1.82 <sup>(6)</sup>
Reacciones	Log K <sup>(5)</sup>	Log K <sup>(6)</sup>
≡ S <sup>D</sup> OH <sub>2</sub> <sup>+</sup> ↔ ≡ S <sup>D</sup> OH + H <sup>+</sup>	-5.9	-5.3
≡ S <sup>D</sup> OH ↔ ≡ S <sup>D</sup> O <sup>-</sup> + H <sup>+</sup>	-9.5	-8.4

<sup>(1)</sup> (Baeyens y Bradbury, 2004) <sup>(2)</sup> (Huertas et al., 2000) <sup>(3)</sup> (Missana y García-Gutiérrez, 2007) <sup>(4)</sup> (Missana et al., 2008) <sup>(5)</sup> (Bradbury y Baeyens, 2009a) <sup>(6)</sup> (Missana et al., 2002)

los sitios aluminol y silanol disponibles para la adsorción de iones. De todas maneras, hay que tener en cuenta que los valores de densidad de sitios ≡SOH llevan asociados alta incertidumbre, debido a que se estiman a través de ajuste de datos experimentales en variedades de ilita y montmorillonita distintas a las utilizadas en este trabajo.

La asociación de los grupos silanol y aluminol con los sitios ≡S<sup>D</sup>OH y sitios ≡S<sup>F</sup>OH nos servirá más adelante para anticipar las constantes de complejación en estos sitios.

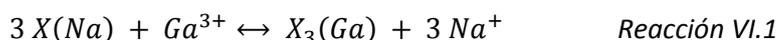
Los valores de densidad de sitios y las constantes de acidez se tomaron de la literatura para ambos sitios ≡SOH (fuertes y débiles) en ilita y mont.FEBEX.

Los valores de CIC, densidad de sitios ≡SOH y sus constantes de acidez se recogen en la **Tabla VI.3.**

### VI.5.2 Definición de las reacciones de adsorción

Se definen las reacciones de intercambio en ilita y mont.FEBEX, involucrando al catión Ga<sup>3+</sup>, ya que es la especie mayoritaria en la zona en que la adsorción mostró dependencia con la fuerza iónica (pH < 4.8). Además, el resto de especies de hidrólisis tienen mayor tamaño por lo que es poco probable que se intercambien en las arcillas.

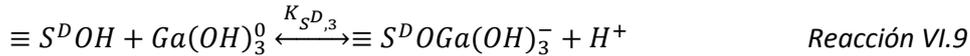
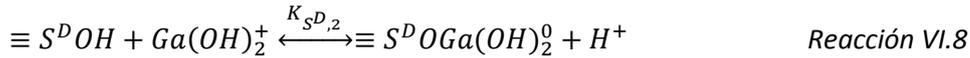
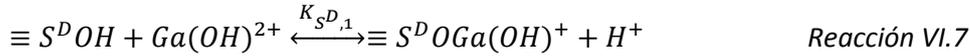
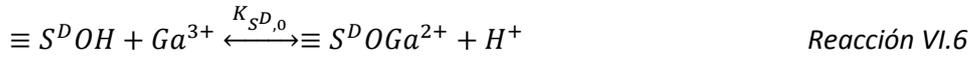
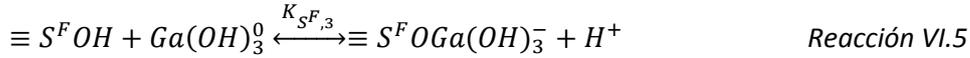
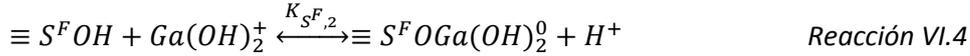
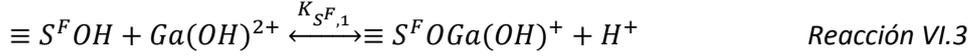
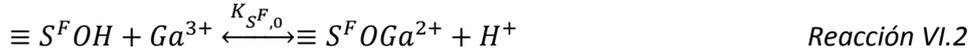
Por tanto, las reacciones de intercambio en ilita y mont.FEBEX, se describen de la siguiente manera (siendo X el sitio de intercambio):



Las reacciones de complejación de las especies catiónicas del Ga se formulan de acuerdo con la Ecuación II.10. Estas reacciones implican la liberación de un protón y la adsorción en el sitio deprotonado, tal como se propone en estudios previos de adsorción de Ga en alumina y sílice (Lin et al., 1997; Pokrovsky et al., 2004). Por otro lado, distintos estudios realizados en

óxidos y carbonatos sugieren que el Ga se adsorbe probablemente formando complejos mononucleares, de acuerdo con el estudio por EXAFS en FeOOH (Persson et al., 2006) y con la modelización de datos experimentales en SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, MgCO<sub>3</sub> and MnO<sub>2</sub>, (Lin et al., 1997; Pokrovsky et al., 2004).

Por lo tanto, se incluyen en el modelo las siguientes reacciones de complejación de las especies catiónicas de Ga, en los sitios fuertes ( $\equiv S^F OH$ ) y en los sitios débiles ( $\equiv S^D OH$ ) de illita y mont.FEBEX:



Por último queda la especie aniónica Ga(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>, que podría desempeñar un papel importante en la adsorción en illita y mont.FEBEX ya que es la especie predominante en disolución a partir de pH 5 (**Figura VI.1**). A pesar de que las arcillas presentan carga neta negativa a cualquier pH, los aniones podrían interactuar con los sitios débiles o fuertes que todavía se encontraran protonados. En estudios previos (Persson et al., 2006; Pokrovsky et al., 2004), la adsorción de Ga en diferentes óxidos y carbonatos (MnO<sub>2</sub>, FeOOH, CaCO<sub>3</sub>, MgCO<sub>3</sub>) se atribuye principalmente a la reacción entre el anión Ga(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> y los sitios  $\equiv SOH$ .

Por ello, se incluye en el modelo la siguientes reacciones de Ga(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> en los sitios fuertes ( $\equiv S^F OH$ ) y en los sitios débiles ( $\equiv S^D OH$ ) de illita y mont.FEBEX:

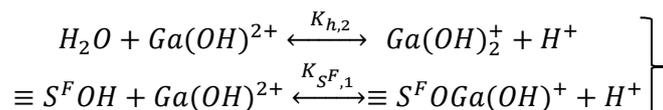


### VI.5.3 Estimación de las constantes de las reacciones de adsorción

Las constantes de selectividad correspondientes a las reacciones de intercambio (Reacción VI.1) se determinaron según la convención de Gaines-Thomas ( $\frac{G^a}{N^a}K_{GT}$ ) (Ecuación II.26). Se estimaron a partir de los valores de  $K_d$  al pH más ácido, de acuerdo con la Ecuación II.33. Sin embargo, dada la alta incertidumbre de los datos en esta zona de pH, los valores estimados deben considerarse como orientativos. Los valores estimados de  $\text{Log} \frac{G^a}{N^a}K_{GT}$  fueron 3.4 y 3.0 para illita y para mont.FEBEX respectivamente.

Los valores de  $\text{Log}K_{GT}$  en la literatura para otros elementos trivalentes como Eu(III) y Am(III) en ilita y mont.FEBEX están entre 1.9 y 2.9 (Bradbury y Baeyens, 2005; Bradbury y Baeyens, 2009a, b; Gorgeon, 1994; Missana et al., 2008). De acuerdo con los valores  $\text{Log}K_{GT}$  en este estudio, el Ga sería más selectivamente retenido por ilita y mont.FEBEX mediante intercambio catiónico.

Las constantes de complejación superficial de las especies catiónicas de Ga (correspondientes a las Reacciones VI.2-9) se calcularon aplicando la “relación lineal de energía libre” RLEL. Para ello, se asocia la reacción de hidrólisis de cada especie con su reacción de complejación. Por ejemplo, se asocia el siguiente par de reacciones:



Se observa el paralelismo entre ambas reacciones, que implican la liberación de un protón y el enlace del Ga con un átomo de oxígeno (HO- y  $\equiv\text{SO}^-$ , respectivamente).

Para los sitios débiles se utilizó la ecuación LFER determinada en grupos aluminol y para los sitios fuertes se utilizó la ecuación determinada en grupos silanol. En la **Tabla VI.4**, se representa el modo de estimación de las constantes de complejación a partir de las constantes de hidrólisis del Ga (**Tabla VI.1**).

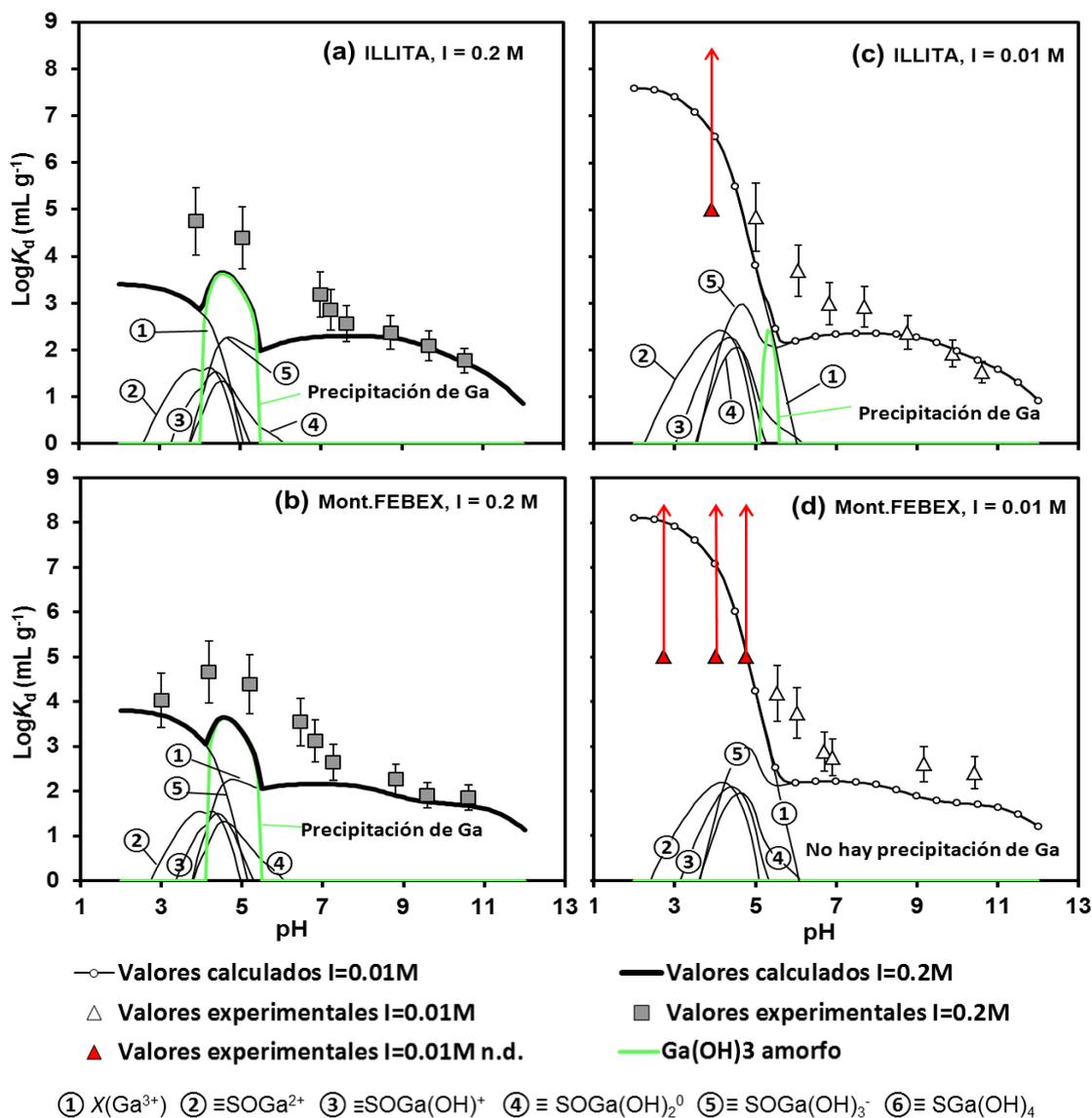
Este método para anticipar las constantes ha sido utilizado en otros estudios para modelizar la adsorción de Pu, Am(III), Th(IV) o Np(V) (Alonso y Degueldre, 2003; Degueldre y Bolek, 2009; Degueldre y Kline, 2007; Degueldre et al., 1994).

Las constantes de complejación estimadas ( $K_{SF,0}$ ,  $K_{SF,1}$ ,  $K_{SF,2}$ ,  $K_{SF,3}$ ,  $K_{SD,0}$ ,  $K_{SD,1}$ ,  $K_{SD,2}$ ,  $K_{SD,3}$ ) (**Tabla VI.4**) se establecen como parámetros fijos del modelo. Las constantes de complejación del anión  $Ga(OH)_4^-$  no se pudieron determinar aplicando la teoría RLEL debido a que la reacción de adsorción en los sitios  $\equiv\text{SOH}$  no tiene una reacción análoga en solución.

Llegados a este punto de la modelización, incluyendo solo las reacciones de complejación de las especies catiónicas y las reacciones de intercambio  $Ga^{3+}-Na^+$ , el modelo no sería capaz de explicar bien la adsorción de Ga en ilita y mont.FEBEX, tal como se observa en la **Figura VI.4**. La simulación indica que el Ga precipita entorno a pH 5 pero que la cantidad de Ga precipitado no sería suficiente para explicar los altos valores de  $K_d$  observados en esa zona.

**Table VI.4** Estimación de las constantes de complejación de Ga aplicando las ecuaciones RLEL en alúmina y sílice.

<i>i</i>	Log $K_{h,i}$	Ecuación RLEL para sitios aluminol (Hachiya et al., 1984)	Log $K_{SF,0}$	Ecuación RLEL para sitios silanol (Righetto et al., 1991)	Log $K_{SD,0}$
1	-2.85	$\text{Log } K_{SF,0} = 6.02 + 0.98 \text{ Log } K_{h,1}$	3.23	$\text{Log } K_{SD,0} = 2.00 + 0.65 \text{ Log } K_{h,1}$	0.15
2	-4.43	$\text{Log } K_{SF,1} = 6.02 + 0.98 \text{ Log } K_{h,2}$	1.68	$\text{Log } K_{SD,1} = 2.00 + 0.65 \text{ Log } K_{h,2}$	-0.88
3	-4.66	$\text{Log } K_{SF,2} = 6.02 + 0.98 \text{ Log } K_{h,3}$	1.45	$\text{Log } K_{SD,2} = 2.00 + 0.65 \text{ Log } K_{h,3}$	-1.03
4	-3.72	$\text{Log } K_{SF,3} = 6.02 + 0.98 \text{ Log } K_{h,4}$	2.4	$\text{Log } K_{SD,3} = 2.00 + 0.65 \text{ Log } K_{h,4}$	-0.42



**Figura VI.3.** Simulación de la adsorción de Ga en función del pH sin considerar la complejación de  $\text{Ga}(\text{OH})_4^-$  en (a) illita a fuerza iónica  $I=0.2\text{M}$ , (b) illita a  $I=0.01\text{M}$ , (c) montmorillonita a  $I=0.2\text{M}$  y (d) montmorillonita a  $I=0.01\text{M}$ .

Esto indica que algún proceso de adsorción no está siendo considerado: la hipótesis planteada es que se produce la adsorción de la especie  $\text{Ga}(\text{OH})_4^-$ .

La estimación de la constante de complejación de la especie  $\text{Ga}(\text{OH})_4^-$  de acuerdo con las Reacciones VI.10 y 11, se realizó por el ajuste de los datos experimentales. El valor estimado de  $\text{Log}K_{sF,4}$  fue 12 y el valor estimado de  $\text{Log}K_{sD,4}$  fue 11.6, para las dos arcillas.

Incluyendo la reacción de complejación de  $\text{Ga}(\text{OH})_4^-$ , el modelo es capaz de explicar razonablemente bien la adsorción de Ga en las condiciones experimentales estudiadas. Todas las reacciones de adsorción utilizadas, y sus constantes, se resumen en la **Tabla VI.5**.

Todas las constantes, excepto los coeficientes de selectividad y las de complejación de  $\text{Ga}(\text{OH})_4^-$  se establecieron como parámetros fijos, por lo que la aplicación de la teoría RLEL ha permitido reducir el número de parámetros libres para la modelización.

**Tabla VI.5** Resumen de reacciones de adsorción y sus constantes incluidas en el modelo de adsorción de Ga en illita y mont.FEBEX

<b>Reacciones y coeficientes de selectividad de intercambio catiónico</b>		
Reacción		$\text{Log } \frac{Ga}{Na} K_{GT}$
$3 X(Na) + Ga^{3+} \leftrightarrow X_3(Ga) + 3 Na^+$	Illita	3.4*
	Mont.FEBEX	3.0*
<b>Reacciones y constantes de complejación superficial (iguales en illita y mont.FEBEX)</b>		
Reacciones		Log K
		$\equiv S^F$ $\equiv S^D$
$\equiv S^xOH + Ga^{3+} \xrightleftharpoons{K_{S^x,0}} \equiv S^xOGa^{2+} + H^+$	3.23	0.15
$\equiv S^xOH + Ga(OH)^{2+} \xrightleftharpoons{K_{S^x,1}} \equiv S^xOGa(OH)^+ + H^+$	1.68	-0.88
$\equiv S^xOH + Ga(OH)_2^+ \xrightleftharpoons{K_{S^x,2}} \equiv S^xOGa(OH)_2^0 + H^+$	1.45	-1.03
$\equiv S^xOH + Ga(OH)_3^0 \xrightleftharpoons{K_{S^x,3}} \equiv S^xOGa(OH)_3^- + H^+$	2.4	-0.42
$\equiv S^xOH + Ga(OH)_4^- + H^+ \xrightleftharpoons{K_{S^x,3}} \equiv S^xOH_2Ga(OH)_4$	12.0*	11.6*

\*Valores estimados a partir de los datos experimentales

#### VI.5.4. Implicaciones de los resultados

En la **Figura VI.4**, se muestran todos los datos experimentales de adsorción junto a los datos simulados utilizando el modelo desarrollado, cuyas reacciones y constantes se resumen en la **Tabla VI.4**.

La **Figura VI.4a y b** representa el valor de  $\text{Log}K_d$  en función del pH a dos fuerzas iónicas (0.01 y 0.2M) en coloides de (a) illita y (b) mont.FEBEX. En estas figuras se representa además la contribución de cada una de las especies superficiales a los valores de  $\text{Log}K_d$  total en función del pH (a la fuerza iónica de 0.2M). En las gráficas insertadas en la **Figura VI.4a y b** se detalla también la contribución de cada uno de los sitios de adsorción (sitios de intercambio X, sitios  $\equiv S^F OH$  y sitios  $\equiv S^D OH$ ) a los valores de  $\text{Log}K_d$  total en función del pH (a la fuerza iónica de 0.2M).

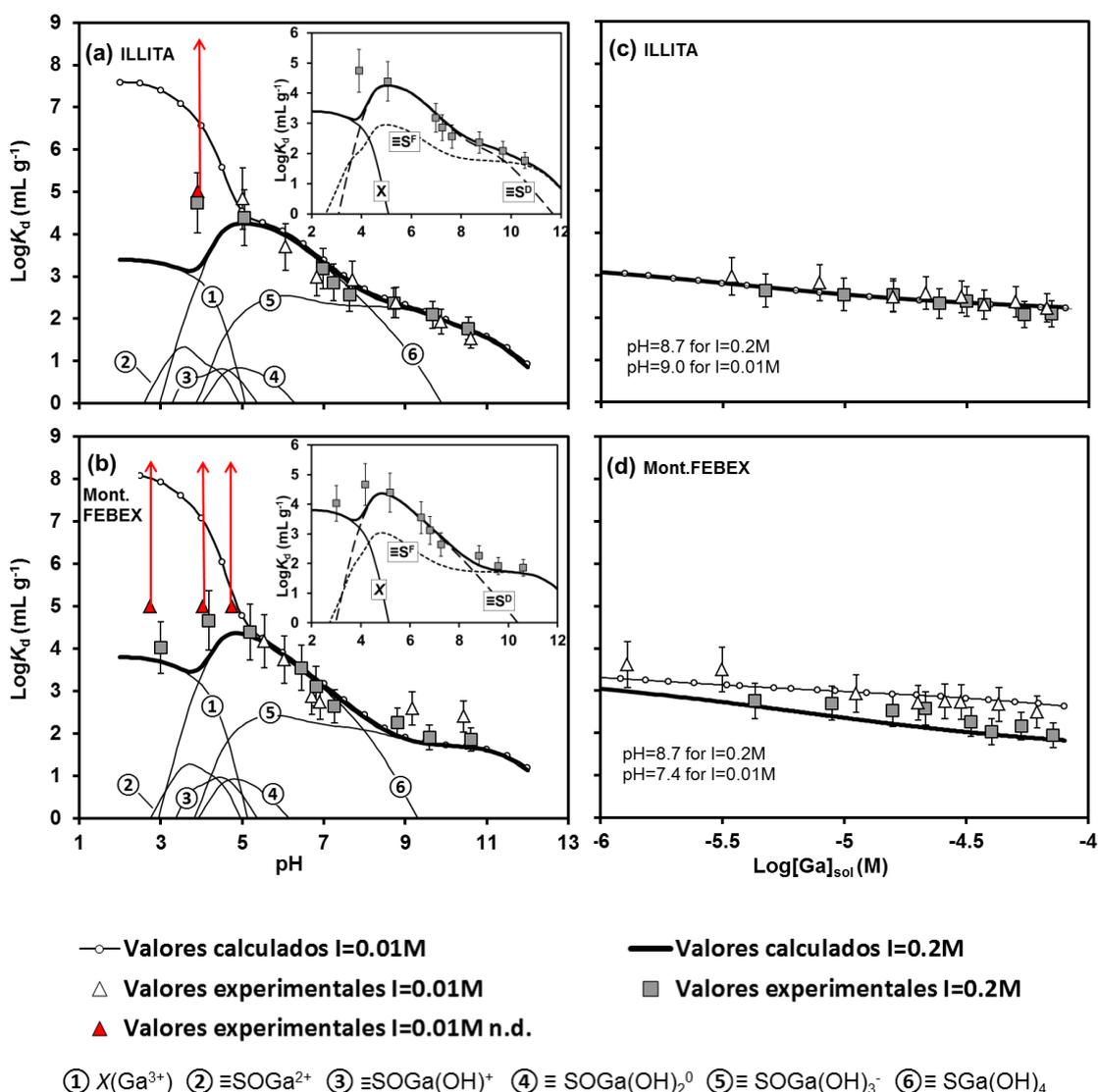
La **Figura VI.4c y d** representa las isoterms de adsorción de Ga, es decir, los valores de  $\text{Log}K_d$  en función del Ga en disolución, a dos fuerzas iónicas distintas (0.01 y 0.2M) en coloides de (a) illita y (b) mont.FEBEX.

La simulación indica (**Figuras VI.4a y b**) que no se está produciendo la precipitación de Ga en todo el intervalo de pH considerado (el programa no predice la presencia de la especie  $Ga(OH)_3$  amorfo). La precipitación estaría limitada por la reacción de adsorción de  $Ga(OH)_4^-$ , que se requirió para explicar los datos experimentales. Por lo tanto, el modelo desarrollado (y el proceso de modelización) sugiere que los coloides de arcilla están favoreciendo la adsorción de Ga y limitando su precipitación, como fue observado por (Persson et al., 2006; Pokrovski et al., 2002) con goetita y sílice. Aun así, son necesarios estudios espectroscópicos que confirmen esta hipótesis.

La simulación indica que la contribución de las distintas especies de superficie es muy similar en illita (**Figuras VI.4a**) y mont.FEBEX (**Figuras VI.4b**). En ambas arcillas, las principales

especies de superficie implicadas en la adsorción de Ga son  $X(\text{Ga}^{3+})$ ,  $\equiv\text{SO}(\text{GaOH})_3^-$  y  $\equiv\text{SOH}_2(\text{GaOH})_4$ . A fuerza iónica 0.2 M, el intercambio de  $\text{Ga}^{3+}$  predomina a pH menor de 3.8, la complejación de  $\text{Ga}(\text{OH})_4^-$  predomina entre pH 3.8 y 7.9 y la complejación de  $\text{Ga}(\text{OH})_3$  predomina a partir de 7.9.

Las gráficas insertadas en las **Figuras VI.4a y b** permiten identificar que los sitios débiles son los principales responsables de la adsorción entre pH 3.8 y 7.9 mientras que los sitios fuertes son los principales responsables de la adsorción a partir de pH 7.9. La elevada adsorción a  $\text{pH}\sim 5$  se debe a que a este pH coinciden los sitios débiles todavía protonados ( $\equiv\text{S}^{\text{D}}\text{OH}_2^+$ , **Tabla VI.3**) con la presencia del anión  $\text{Ga}(\text{OH})_4^-$  (**Figura VI.1b**).



**Figura VI.4** Simulación de la adsorción de Ga utilizando el modelo desarrollado (**Tabla VI.4**) (incluyendo complejación de  $\text{Ga}(\text{OH})_4^-$ ). **(a)** Adsorción en función del pH en illita y **(b)** en mont.FEBEX; **(c)** Isotermas de adsorción en illita y **(d)** en mont.FEBEX. Las líneas numeradas con 1,2,3,4,5,6 corresponden a la simulación de la contribución de cada especie al  $\text{Log}K_d$  a  $I=0.2\text{M}$ . Las líneas marcadas con  $\equiv\text{S}^{\text{D}}\text{OH}$ ,  $\equiv\text{S}^{\text{F}}\text{OH}$  y "X" corresponden a la simulación de la contribución de sitio débiles, sitios fuertes y sitios de intercambio al  $\text{Log}K_d$  a  $I=0.2\text{M}$ .

## VI.6 Resumen y conclusiones

El comportamiento de adsorción de Ga es muy similar en los coloides de ilita y en los de mont.FEBEX. Se observó una alta dependencia de la adsorción con el pH, pero la dependencia con la fuerza iónica solo a pH ácido. La adsorción disminuye al aumentar el pH, encontrándose el máximo de adsorción en torno a pH 5 para luego descender bruscamente hasta pH 7.9, a partir de donde se mantiene aproximadamente constante.

En base a los resultados experimentales, los mecanismos de adsorción propuestos son la complejación superficial y, a pH ácido (<4), el intercambio catiónico para la especie  $Ga^{3+}$ . En el modelo de adsorción desarrollado se tienen en cuenta ambos mecanismos. La estimación de las constantes de complejación aplicando la teoría RLEL ha permitido reducir el número de parámetros libres de ajuste. Esto es especialmente relevante considerando el gran número de especies de Ga que pueden estar presentes en solución.

De acuerdo con el modelo desarrollado, la adsorción de Ga en ilita y mont.FEBEX se puede explicar en base a tres reacciones principales: el intercambio de  $Ga^{3+}$  en condiciones de pH muy ácido, la complejación de  $Ga(OH)_4^-$  en los "sitios débiles" (entre pH 5.2-7.9) y la complejación de  $Ga(OH)_3$  en los "sitios fuertes" en condiciones básicas (pH>7.9).

El modelo desarrollado sugiere que la presencia de coloides de ilita y mont.FEBEX podría evitar la precipitación de Ga, ya que la adsorción disminuye rápidamente el Ga en solución. Esto debe ser confirmado por evidencias espectroscópicas.

De los datos experimentales y del modelo desarrollado, se puede concluir que las condiciones de pH ligeramente ácido y baja fuerza iónica favorecen la alta adsorción de Ga en coloides de ilita y mont.FEBEX. Sin embargo, también se produce una adsorción considerable entre pH 3 y pH 11 independientemente de la fuerza iónica del medio.

Las condiciones de baja salinidad (baja fuerza iónica) y de pH no extremadamente ácido también favorecen la estabilidad de coloides, como ha sido observado en coloides de ilita en el Capítulo III, y también en otros estudios (Laaksoharju y Wold, 2005; Missana et al., 2003; Novich y Ring, 1984). Esto sumado a la alta adsorción de Ga hace que, bajo estas condiciones, los coloides de ilita y mont.FEBEX constituyan una vía potencial de migración de Ga en el medio ambiente.

## VI.7 Referencias

- Alonso, U. y Degueldre, C., 2003. Modelling americium sorption onto colloids: effect of redox potential. *Colloids Surf.*, A 217, 55-62.
- Baes, C.F. y Mesmer, R.E., 1986. *The Hydrolysis of Cations*, Krieger Publishing Company, Malabar, Florida.
- Baeyens, B. y Bradbury, M.H., 1997. A mechanistic description of Ni and Zn sorption on Na-montmorillonite Part I: Titration and sorption measurements. *J. Contam. Hydrol.* 27, 199-222.

- Baeyens, B. y Bradbury, M.H., 2004. Cation exchange capacity measurements on illite using the sodium and cesium isotope dilution technique: effects of the index cation, electrolyte concentration and competition: modeling. *Clays Clay Miner.* 52, 421-431.
- Benézéth, P., Diakonov, I.I., Pokrovski, G.S., Dandurand, J.-L., Schott, J. y Khodakovskiy, I.L., 1997. Gallium speciation in aqueous solution. Experimental study and modelling: Part 2. Solubility of  $\alpha$ -GaOOH in acidic solutions from 150 to 250°C and hydrolysis constants of gallium (III) to 300°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 1345-1357.
- Bradbury, M.H. y Baeyens, B., 2005. Modelling the sorption of Mn(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), Eu(III), Am(III), Sn(IV), Th(IV), Np(V) and U(VI) on montmorillonite: Linear free energy relationships and estimates of surface binding constants for some selected heavy metals and actinides. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 875-892.
- Bradbury, M.H. y Baeyens, B., 2009a. Sorption modelling on illite Part I: Titration measurements and the sorption of Ni, Co, Eu and Sn. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 990-1003.
- Bradbury, M.H. y Baeyens, B., 2009b. Sorption modelling on illite. Part II: Actinide sorption and linear free energy relationships. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 1004-1013.
- Chegrouche, S. y Bensmaili, A., 2002. Removal of Ga(III) from aqueous solution by adsorption on activated bentonite using a factorial design. *Water Res.* 36, 2898-2904.
- Chisholm-Brause, C.J., Berg, J.M., Matzner, R.A. y Morris, D.E., 2001. Uranium(VI) sorption complexes on montmorillonite as a function of solution chemistry. *J. Colloid Interface Sci.* 233, 38-49.
- Degueldre, C. y Bolek, M., 2009. Modelling colloid association with plutonium: The effect of pH and redox potential. *Appl. Geochem.* 24, 310-318.
- Degueldre, C. y Kline, A., 2007. Study of thorium association and surface precipitation on colloids. *Earth Planet. Sci. Lett.* 264, 104-113.
- Degueldre, C., Ulrich, H.J. y Silby, H., 1994. Sorption of Am-241 onto montmorillonite, illite and hematite colloids. *Radiochim. Acta* 65, 173-179.
- Gorgeon, L., 1994. Contribution à la Modélisation Physico-Chimique de la Retention de Radioéléments à Vie Longue par des Matériaux Argileux, Université Paris.
- Hachiya, K., Sasaki, M., Saruta, Y., Mikami, N. y Yasunaga, T., 1984. Static and kinetic-studies of adsorption desorption of metal-ions on a gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> surface. 1. Static study of adsorption desorption. *J. Phys. Chem.* 88, 23-27.
- Huertas, F., Cantillana, J.L.F., Jullien, F., Rivas, P., Linares, J., Fariña, P., Ghoreychi, M., Jockwer, N., Kickmaier, W., Martinez, M.A., Samper, J., Alonso, E. y Elorza, F.J., 2000. Full-scale engineered barriers experiment for a deep geological repository for high-level radioactive waste in crystalline host rock. FEBEX Final report. EUR 19147 EN European Commission, Brussels, pp. 362.
- Laaksoharju, M. y Wold, S., 2005. The colloid investigations conducted at the Äspö Hard Rock Laboratory during 2000–2004 (TR-05-20). SKB, pp. 223.
- Lin, C.-F., Chang, K.-S., Tsay, C.-W., Lee, D.-Y., Lo, S.-L. y Yasunaga, T., 1997. Adsorption Mechanism of Gallium(III) and Indium(III) onto  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *J. Colloid Interface Sci.* 188, 201–208.
- Missana, T., Alonso, U., Garcia-Gutierrez, M. y Lopez, T., 2008. Sorption studies on illite and smectite clay mixtures. Report CIEMAT/DMA/2G102/01/08. CIEMAT, Madrid, pp. 25.

- Missana, T., Alonso, U. y Turrero, M.J., 2003. Generation and stability of bentonite colloids at the bentonite/granite interface of a deep geological radioactive waste repository. *J. Contam. Hydrol.* 61, 17-31.
- Missana, T. y García-Gutiérrez, M., 2007. Adsorption of bivalent ions (Ca(II), Sr(II) and Co(II)) onto FEBEX bentonite. *Phys. Chem. Earth* 32, 559-567.
- Missana, T., García-Gutiérrez, M., Fernández, V. y Gil, P., 2002. Application of mechanistic models for the interpretation of radionuclides sorption in clays. Part 1. Technical Report CIEMAT/ DIAE/54610/03. CIEMAT, Madrid, pp. 47.
- Novich, B.E. y Ring, T.A., 1984. Colloid stability of clays using photon-correlation spectroscopy. *Clays Clay Miner.* 32, 400-406.
- Persson, P., Zivkovic, K. y Sjöberg, S., 2006. Quantitative adsorption and local structures of gallium(III) at the water- $\alpha$ -FeOOH interface. *Langmuir* 22, 2096-2104.
- Pokrovsky, O.S., Pokrovski, G.S. y Schott, J., 2004. Gallium(III) adsorption on carbonates and oxides: X-ray absorption fine structure spectroscopy study and surface complexation modeling. *J. Colloid Interface Sci.* 279, 314-325.
- Righetto, L., Bidoglio, G., Azimonti, G. y Bellobono, I.R., 1991. Competitive actinide interactions in colloidal humic acid-mineral oxide systems. *Environ. Sci. Technol.* 25, 1913-1919.
- Stadler, M. y Schindler, P.W., 1993. Modeling of  $H^+$  and  $Cu^{2+}$  adsorption on calcium-montmorillonite. *Clay Clay Min.* 41, 288-296.
- Strawn, D.G., Palmer, N.E., Furnare, L.J., Goodell, C., Amonette, J.E. y Kukkadapu, R.K., 2004. Copper sorption mechanisms on smectites. *Clays Clay Miner.* 52, 321-333.
- Takahashi, Y., Minai, Y., Ambe, S., Makide, Y. y Ambe, F., 1999. Comparison of adsorption behavior of multiple inorganic ions on kaolinite and silica in the presence of humic acid using the multitracer technique. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, 815-836.
- Tertre, E., Castet, S., Berger, G., Loubet, M. y Giffaut, E., 2006. Surface chemistry of kaolinite and Na-montmorillonite in aqueous electrolyte solutions at 25 and 60°C: Experimental and modeling study. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 4579-4599.
- Tournassat, C., Ferrage, E., Poinsignon, C. y Charlet, L., 2004. The titration of clay minerals II. Structure-based model and implications for clay reactivity. *J. Colloid Interface Sci.* 273, 234-246.
- Wolery, T.J., 1992. EQ3/6, A Software Package for Geochemical Modeling of Aqueous Systems. UCRL-MA-110662 PT I. Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL), Livermore.
- Zarzycki, P. y Thomas, F., 2006. Theoretical study of the acid-base properties of the montmorillonite/electrolyte interface: Influence of the surface heterogeneity and ionic strength on the potentiometric titration curves. *J. Colloid Interface Sci.* 302, 547-559.

## **Capítulo VII. Intercambio de Np(V) en montmorillonita**



## VII.1 Objetivos

El objetivo general de este capítulo es estudiar la retención de Np(V) en montmorillonita (mont.SW), centrándose especialmente en el mecanismo de intercambio catiónico, para la determinación de los coeficientes de selectividad del Np(V) con respecto a los principales cationes en el complejo de cambio: Na, K, Ca y Mg. La estimación de los coeficientes de selectividad es necesaria para la predicción de la adsorción de Np(V) en mont.SW. Para los actínidos, casi no existen datos de coeficientes de selectividad, con lo que la determinación de estos datos para el Np(V) puede ser útil también para analizar el comportamiento de actínidos homólogos, cómo el Pu(V), que es de más difícil manejo experimental.

Para ello, se plantean los siguientes objetivos puntuales:

*i)* Estudiar experimentalmente la adsorción de Np en mont.SW, a pH ácido para limitar la retención al mecanismo de intercambio, pero en un amplio intervalo de concentración total de Np y de fuerza iónica y considerando con Na, K, Ca y Mg como cationes de intercambio.

*ii)* Estimar los coeficientes de selectividad para las reacciones de intercambio implicadas (Np-Na, Np-K, Np-Ca y Np-Mg), disminuyendo en la medida de lo posible los parámetros libres de ajuste mediante la utilización de coeficientes disponibles en la literatura.

*iii)* Evaluar la contribución del intercambio catiónico a la adsorción de Np(V) en mont.SW en distintos escenarios naturales, a través de los coeficientes de selectividad estimados.

## VII.2 Antecedentes bibliográficos

La adsorción de Np(V) en montmorillonita en condiciones aeróbicas y pH neutro se produce principalmente por complejación superficial en los sitios  $\equiv\text{SOH}$  (Bradbury y Baeyens, 2006; Turner et al., 1998). Sin embargo, según un gran número de estudios publicados en la literatura, a pH menor de 6, el mecanismo que domina la adsorción de Np(V) es el intercambio catiónico (Bradbury y Baeyens, 2006; Kozai et al., 1996; Nagasaki y Tanaka, 2000; Sabodina et al., 2006; Sakamoto et al., 1990; Turner et al., 1998; Zavarin et al., 2012).

En la gran mayoría de estos estudios, se evalúa el intercambio de Np(V) con el catión  $\text{Na}^+$  en montmorillonita. Sin embargo, no se conoce bien el proceso de intercambio de Np(V) con otros cationes que pueden ocupar el complejo de cambio de la montmorillonita en condiciones naturales:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  o  $\text{K}^+$  (Jensen, 1973). El intercambio con estos cationes podría tener una influencia significativa en la migración de Np(V) en sistemas naturales. Kozai et al. (1996) estudiaron el intercambio de Np(V) con diferentes cationes ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  and  $\text{Li}^+$ ). Sin embargo, no consideraron el efecto de la composición y concentración del electrolito (ya que todos los experimentos se realizaron a una sola fuerza iónica en  $\text{NaClO}_4$  0.1 M), lo que impide una estimación fiable de los coeficientes de selectividad.

### VII.3 Especiación del Np(V)

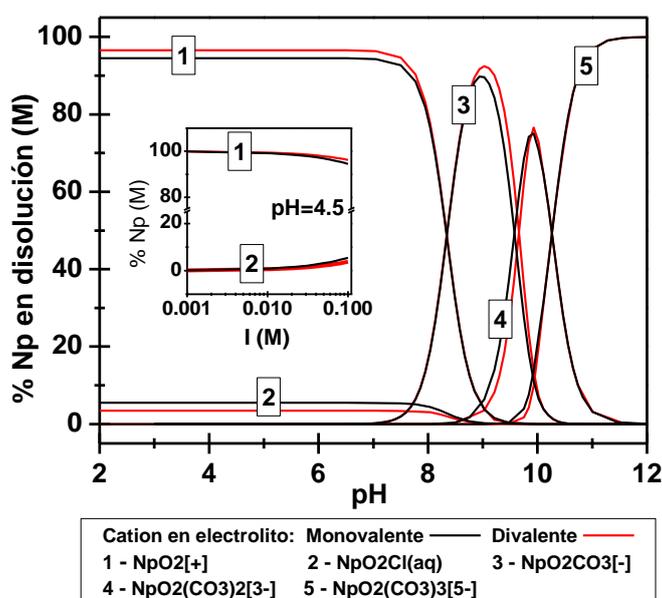
El intercambio de Np(V) dependerá de su especiación en disolución. Para el estudio de la especiación, se utilizó la base datos termodinámica de la NEA (Östhols y Wanner, 2000), incluyendo las reacciones de hidrólisis y complejación (y las correspondientes constantes) seleccionadas por Lemire et al. (2001) and Neck et al. (1994), que se recogen en la **Tabla VII.1**.

La **Figura VII.1** muestra la especiación acuosa de Np(V) en función del pH y la fuerza iónica, en presencia de catión monovalente (NaCl o KCl) y catión divalente (CaCl<sub>2</sub> o MgCl<sub>2</sub>). Los cálculos que se muestran se realizaron con una concentración total de Np de 5.5×10<sup>-6</sup> M, aunque no hubo cambios apreciables en la especiación a en todo el intervalo de concentraciones de Np utilizadas en los ensayos experimentales (2.0×10<sup>-8</sup> -5.5×10<sup>-6</sup> M).

**Tabla VII.1.** Reacciones y constantes de equilibrio del Np(V) en disolución, utilizadas para el cálculo de especiación.

Reacción	Log K
$NpO_2^+ + Cl^- \leftrightarrow NpO_2Cl$	-0.05 <sup>a</sup>
$NpO_2^+ + H_2O \leftrightarrow NpO_2OH + H^+$	-11.30 <sup>b</sup>
$NpO_2^+ + CO_3^{2-} \leftrightarrow NpO_2CO_3^-$	4.96 <sup>b</sup>
$NpO_2CO_3^- + CO_3^{2-} \leftrightarrow NpO_2(CO_3)_2^{3-}$	1.57 <sup>b</sup>
$NpO_2(CO_3)_2^{3-} + CO_3^{2-} \leftrightarrow NpO_2(CO_3)_3^{5-}$	-1.03 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Neck et al., 1994 <sup>b</sup> Lemire et al., 2001



**Figura VII.1.** Especiación acuosa de Np(V) en función del pH en equilibrio con CO<sub>2</sub> atmosférico ( $p_{CO_2}=10^{-3.5}$  atm), a fuerza iónica I = 0.1 M, con catión electrolito monovalente (NaCl o KCl) o divalente (CaCl<sub>2</sub> o MgCl<sub>2</sub>). La gráfica insertada muestra la especiación de Np(V) en función de la fuerza iónica (I).

Se observa que la especie  $\text{NpO}_2^+$  es la especie predominante a pH neutro-ácido, mientras que a pH básico se forman complejos carbonato que, dada su carga negativa y gran tamaño, no se adsorben por intercambio catiónico.

Al pH al que se realizan los ensayos experimentales, pH 4.5, la especie  $\text{NpO}_2^+$  supone más de un 94.5 % del Np en solución. El resto del Np (<5.5%) se encuentra como  $\text{NpO}_2\text{Cl}^0$ . Esta especie no está afectada por el intercambio catiónico debido a su carácter neutro. Para la misma fuerza iónica de 0.1 M (**Figura VII.1**), el porcentaje de  $\text{NpO}_2\text{Cl}^0$  es ligeramente menor con electrolito divalente ( $[\text{CaCl}_2]$  o  $[\text{MgCl}_2] = 0.033 \text{ M}$ ), que con monovalente ( $[\text{KCl}]$  o  $[\text{NaCl}] = 0.1 \text{ M}$ ), debido a que la concentración de  $\text{Cl}^-$  es menor con electrolito divalente.

La gráfica insertada en la **Figura VII.1** muestra la especiación del Np(V) en función de la fuerza iónica a pH 4.5. Se puede observar que el porcentaje de  $\text{NpO}_2^+$  disminuye ligeramente, aumentando por el contrario el  $\text{NpO}_2\text{Cl}^0$  a medida que la fuerza iónica aumenta. Sin embargo, el porcentaje de variación es muy pequeño (de 0 a 5.5%).

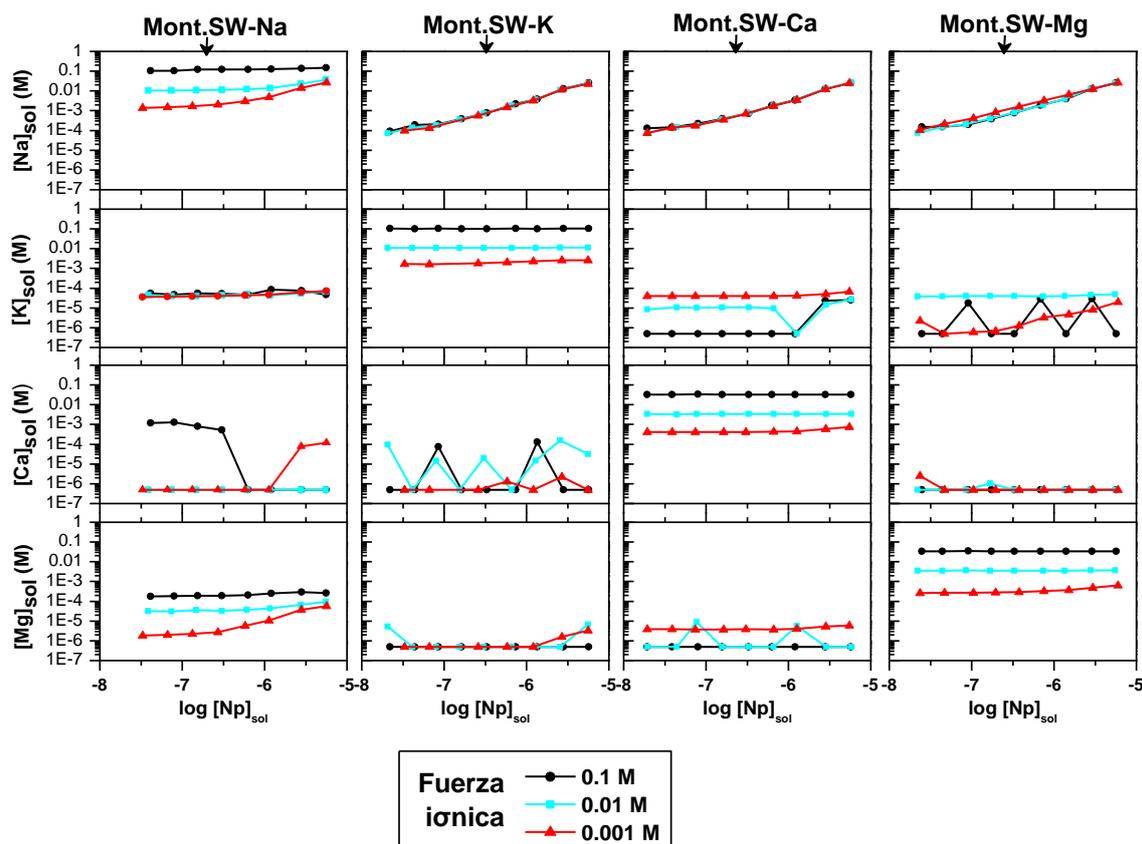
Por lo tanto, en la posterior interpretación de los resultados, se descarta que las diferencias en la adsorción se deban a la diferente especiación de Np en las distintas condiciones estudiadas.

#### VII.4. Descripción de los resultados experimentales de adsorción

La adsorción de Np(V) se estudió en mont.SW intercambiada con los cationes Na, K, Ca y Mg (mont.SW-Na, mont.SW-K, mont.SW-Ca y mont.SW-Mg). Se realizaron isotermas de adsorción de acuerdo a las condiciones específicas detalladas en la **Tabla VII.2**. Además, se determinaron los cationes Na, K, Ca y Mg en la fase líquida al final del experimento en cada una de las muestras.

**Tabla VII.2.** Condiciones experimentales en las isotermas de adsorción de Np en mont.SW

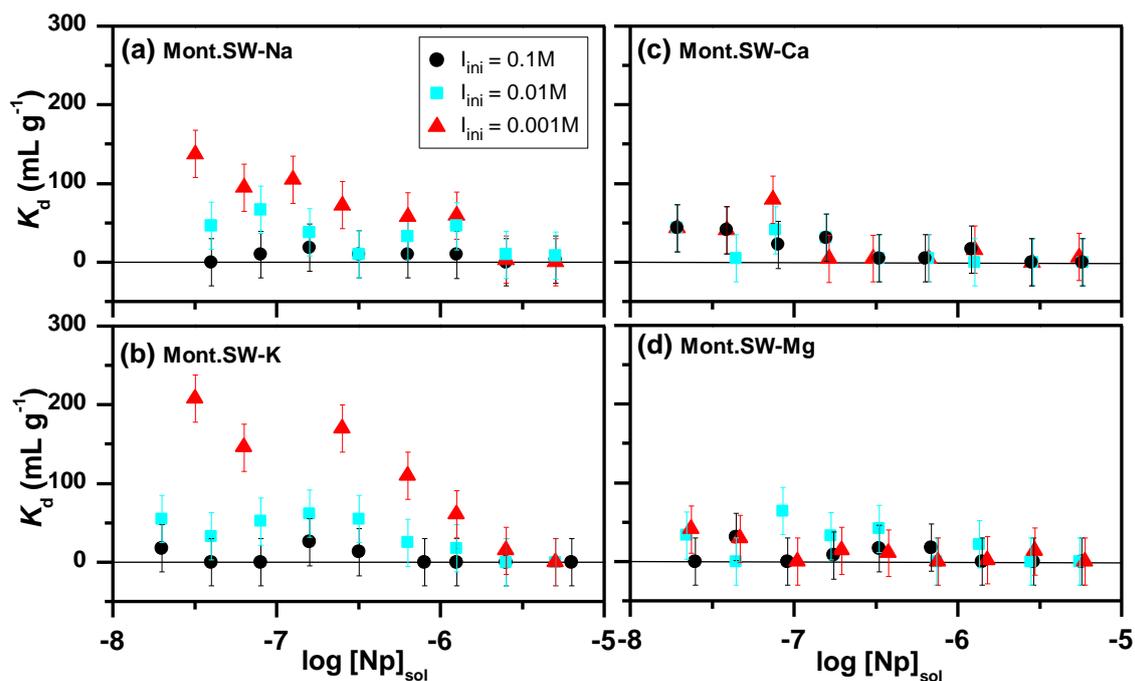
	Isotermas con mont.SW-Na	Isotermas con mont.SW-K	Isotermas con mont.SW-Ca	Isotermas con mont.SW-Mg
<b>Coloides</b>	Mont. SWy-2	Mont. SWy-2	Mont. SWy-2	Mont. SWy-2
<b>[Coloides]</b>	2 g L <sup>-1</sup>			
<b>V de suspensión</b>	10 mL	10 mL	10 mL	10 mL
<b>pH</b>	4.5 ± 0.2	4.5 ± 0.2	4.5 ± 0.2	4.5 ± 0.2
<b>Ajuste del pH</b>	NaOH ó HCl	NaOH ó HCl	NaOH ó HCl	NaOH ó HCl
<b>[Np] total</b>	De 2×10 <sup>-8</sup> a 5×10 <sup>-6</sup> M			
<b>Electrolito</b>	NaCl	KCl	CaCl <sub>2</sub>	MgCl <sub>2</sub>
<b>Fuerza iónica</b>	0.001, 0.01 y 0.1 M			
<b>T. interacción</b>	6 días	6 días	6 días	6 días
<b>Centrifugación</b>	7400 g 2 horas	7400 g 2 horas	7400 g 2 horas	7400 g 2 horas



**Figura VII.2.** Concentración de cationes en el electrolito al final del experimento en cada uno de los sistemas estudiados (mont.SW-Na, mont.SW-K, mont.SW-Ca y mont.SW-Mg) en función de la concentración de Np en disolución (las medidas por debajo del límite de detección se representan como  $5 \times 10^{-7}$  M).

La interpretación del intercambio de Np(V) en mont.SW requirió la consideración de todos los cationes disueltos en el equilibrio. La composición del electrolito inicial varió por diversas causas. Por un lado, el Np(V) añadido a las muestras tuvo que ser previamente neutralizado con NaOH, dada la gran acidez de la solución obtenida tras el proceso de purificación (ver **Apartado II.1.2**). Por ello, se espera el aumento de la concentración de Na respecto a la del electrolito puro a medida que aumenta la concentración de Np en el medio. Por otro lado, la montmorillonita puede liberar impurezas u otros cationes que no hayan sido extraídos del complejo de cambio o debido a la disolución parcial de la propia arcilla (Baeyens y Bradbury, 2004; Poinssot et al., 1999).

La **Figura VII.2** muestra la concentración de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  medida en el electrolito al final del experimento en función de la concentración Np en disolución. Se puede observar que, tal como se esperaba, el electrolito presenta concentraciones significativas de  $\text{Na}^+$  además del catión principal. La concentración de  $\text{Na}^+$  en disolución aumenta con la concentración de Np, siguiendo la misma tendencia en los cuatro sistemas estudiados (mont.SW-Na en NaCl, mont.SW-K en KCl, mont.SW-Ca en  $\text{CaCl}_2$  y mont.SW-Mg en  $\text{MgCl}_2$ ). La concentración real de Na y cantidades traza de otros cationes afectará a la adsorción de Np y debe tenerse en cuenta. La composición del electrolito en el equilibrio se considerará en el cálculo de los coeficientes de selectividad de las reacciones de intercambio.



**Figura VII.3.** Coeficientes de distribución  $K_d$  en función de la concentración de Np en disolución a pH 4.5 y fuerza iónica inicial del electrolito ( $I_{ini}$ ) de 0.1, 0.01 y 0.001 M en: **(a)** mont.-Na, **(b)** mont.-K, **(c)** mont.-Ca, y **(d)** mont.-Mg.

La **Figura VII.3** muestran los coeficientes de distribución  $K_d$  obtenidos en función de la concentración de Np en solución en los cuatro sistemas estudiados: mont.SW-Na, mont.SW-K, mont.SW-Ca y mont.SW-Mg.

Se observa que hay una clara diferencia entre el comportamiento de adsorción en los sistemas con catión monovalente (Na y K, **Figura VII.3a y b**) y en los sistemas con catión divalente (Ca y Mg, **Figura VII.3c y d**). En los cuatro sistemas hay una tendencia a la disminución de la adsorción a medida que aumenta el Np en disolución (más marcada con catión monovalente), que se corresponde con el aumento de la concentración del catión Na en el electrolito final (**Figura VII.2**).

La adsorción de Np en mont.SW-Na y -K (**Figura VII.3a**) muestra una clara dependencia de la fuerza iónica, tal como corresponde a un proceso de intercambio catiónico: mayor fuerza iónica, menor adsorción. Esta dependencia no se observa en mont.SW-Ca y -Mg. Esto se debe, por un lado, a que el porcentaje de adsorción es muy bajo y, en consecuencia, la incertidumbre de los datos obtenidos es alta. Por otro lado, se debe al hecho de que la influencia de la fuerza iónica en el valor de  $K_d$  es más baja con cationes divalentes que con monovalentes (**Apartado II.3.2**, Ecuación II.33).

La comparación directa de los valores de adsorción con otros de la literatura es muy complicada, debido a la gran cantidad de cationes que están compitiendo en la disolución (que además no han sido tenidos en cuenta en otros trabajos). Sin embargo, en una primera aproximación, los valores de adsorción de Np en mont.SW-Na a fuerza iónica 0.1 M ( $K_d < 20 \text{ mL g}^{-1}$ ) serían consistentes con los obtenidos por Zavarin et al. (2012) y por Turner et al. (1998):  $K_d < 6 \text{ mL g}^{-1}$  a fuerza iónica mayor de 0.1 M.

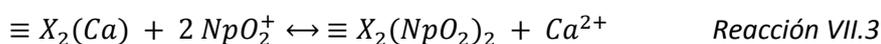
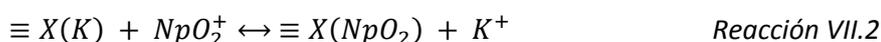
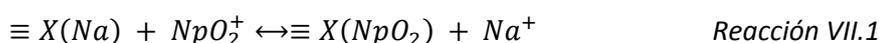
## VII.5. Modelización del intercambio de Np(V) en mont.SW

### VII.5.1 Definición de la capacidad de cambio y de las reacciones de adsorción.

Se consideró un valor de capacidad de cambio de mont.SW de 860 meq Kg<sup>-1</sup> (Bradbury y Baeyens, 2002), que se aplica a las cuatro mont.SW intercambiadas (mont.SW-Na, mont.SW-K, mont.SW-Ca y mont.SW-Mg). Se considera un solo tipo de sitios de intercambio.

En vista de que el electrolito está compuesto por distintos cationes (**Figura VII.2**) que pueden estar afectando a la adsorción de Np(V), se tendrán en cuenta el intercambio de todos los cationes estudiados (Na, K, Ca, Mg y NpO<sub>2</sub><sup>+</sup>) en los cuatro sistemas estudiados.

Las reacciones de intercambio consideradas son las siguientes (siendo X un sitio de intercambio):



### VII.5.2 Estimación de los coeficientes de selectividad

Los coeficientes de selectividad se pueden calcular directamente conociendo el valor experimental de  $K_d$  (Ecuación II.32) cuando se trata de intercambios simples en los que están involucrados solamente dos cationes, como lo sería el intercambio de Np(V) en mont.SW-Na en electrolito puro NaCl.

Sin embargo, en este caso el electrolito está compuesto por diferentes cationes y cada uno de ellos está involucrado en una reacción de intercambio en la mont.SW (Reacciones VII.1-4). Por ello, los coeficientes de selectividad del Np con cada catión tienen que simularse simultáneamente ( ${}_{\text{Na}}^{\text{NpO}_2^+}K$ ,  ${}_{\text{K}}^{\text{NpO}_2^+}K$ ,  ${}_{\text{Ca}}^{\text{NpO}_2^+}K$ ,  ${}_{\text{Mg}}^{\text{NpO}_2^+}K$ ).

El programa FIT4FD (Zavarin et al., 2004) permite ajustar al mismo tiempo los valores experimentales de todas las isothermas a las tres fuerzas iónicas estudiadas, teniendo en cuenta el valor medido de Na, K, Ca y Mg en disolución para cada una de las muestras. Además, se puede asociar cada dato a su error, siendo considerado en el proceso de ajuste que realiza el programa.

En principio, se permite variar el valor de los coeficientes de selectividad hasta que se alcanza el mejor ajuste de los datos experimentales. Sin embargo, el modelo desarrollado de esta manera sería un modelo muy poco definido, con demasiados grados de libertad.

La obtención de coeficientes de Np de esta manera podría conllevar que los coeficientes implícitos entre el resto de cationes sean erróneos. Por ejemplo, si se estimaran unos valores de  $\text{Log}({}_{\text{Na}}^{\text{NpO}_2^+}K)$  y  $\text{Log}({}_{\text{K}}^{\text{NpO}_2^+}K)$  de -0.34 y -0.31, respectivamente, el valor de  $\text{Log}({}_{\text{Na}}^{\text{K}}K)$  implícito sería de (-0.34) - (-0.31) = -0.03. Sin embargo, este valor contradice al indicado en la literatura de  $\text{Log}({}_{\text{Na}}^{\text{K}}K) = 0.26$  (Fletcher y Sposito, 1989).

Para minimizar el número de parámetros de libre ajuste y para asegurar la consistencia del modelo con los coeficientes de la literatura, limitamos los parámetros de ajuste a solo un coeficiente:  ${}^{NpO_2^+}_{Na}K$ . Los coeficientes de selectividad entre cationes mayoritarios ( ${}^K_{Na}K$ ,  ${}^{Ca}_{Na}K$ ,  ${}^{Mg}_{Na}K$ ) obtenidos de la literatura se mantienen como parámetros fijos en el modelo. En base a estos valores luego se calculan el resto de coeficientes de intercambio de Np, por ejemplo:  $Log({}^{NpO_2^+}_K K) = Log({}^{NpO_2^+}_{Na} K) - Log({}^K_{Na} K)$ .

En la **Tabla VII.3** se recogen los coeficientes de la literatura que se fijan en el modelo. En este capítulo se evalúa la convención de Gaines-Thomas, como en el resto de capítulos, y también la convención de Vanselow (ver **Apartado II.3.2**). Esto es así porque la convención de Vanselow está implementada en el programa FIT4FD y porque esta convención se utiliza más comúnmente en Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL, donde se desarrolló la investigación presentada en este capítulo).

**Tabla VII.3.** Reacciones de intercambio entre cationes mayoritarios (Na, K, Ca, Mg) y los correspondientes coeficientes de selectividad según convención de Gaines-Thomas y de Vanselow en base a la literatura.

Reacción	$Log K_{GT}^b$	$Log K_V^a$
$\equiv X(Na) + K^+ \leftrightarrow \equiv X(K) + Na^+$	0.26 <sup>c</sup>	0.26
$\equiv X_2(Na)_2 + Ca^{2+} \leftrightarrow \equiv X_2(Ca) + 2 Na^+$	0.61	0.17
$\equiv X_2(Na)_2 + Mg^{2+} \leftrightarrow \equiv X_2(Mg) + 2 Na^+$	0.61 <sup>d</sup>	0.17

<sup>a</sup> (Bradbury y Baeyens, 1995); <sup>b</sup> (Fletcher y Sposito, 1989); <sup>c</sup> Basado en  $K_V = K_{GT}$  para intercambio monovalente; <sup>d</sup> Se asume en base a valores similares para cationes divalentes.

Tanto para Gaines-Thomas como para Vanselow, se considera coeficientes equivalentes para los cationes divalentes  $Mg^{2+}$  y  $Ca^{2+}$ :  $Log{}^{Ca}_{Na}K_{GT} = Log{}^{Mg}_{Na}K_{GT} = 0.61$  (Baeyens y Bradbury, 1995, 1997; Bradbury y Baeyens, 1995; Bradbury y Baeyens, 1997);  $Log{}^{Ca}_{Na}K_V = Log{}^{Mg}_{Na}K_V = 0.17$  (Fletcher y Sposito, 1989).

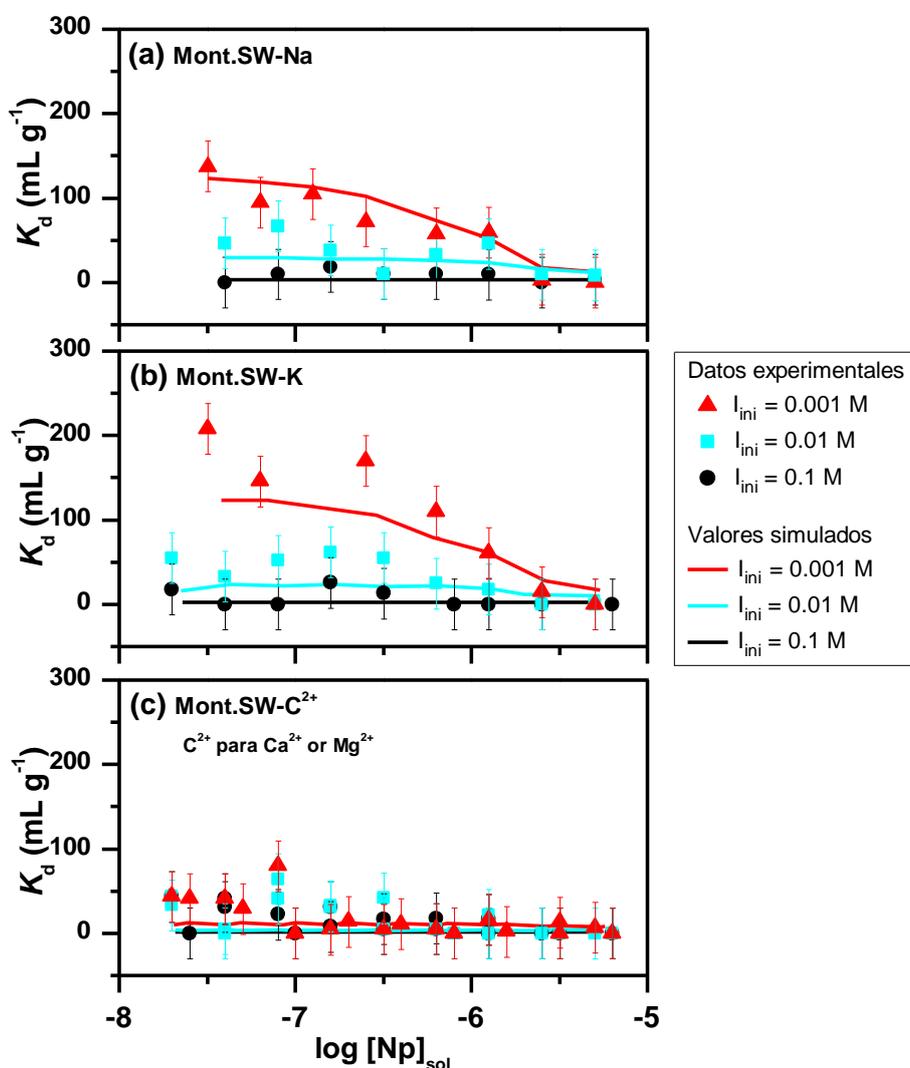
El valor de coeficiente de selectividad es igual según Vanselow y Gaines-Thomas tratándose de intercambios monovalentes (como K-Na) (ver **Apartado III.2.3**). Por ello el valor estimado según Vanselow (Fletcher y Sposito, 1989) se asimila en el modelo al valor para Gaines-Thomas, es decir,  $Log{}^K_{Na}K_{GT} = Log{}^K_{Na}K_V = 0.26$ .

Los coeficientes correspondientes a las Reacciones VII.1-4 resultantes del proceso de ajuste se recogen en la **Tabla VII.4**, junto con los errores residuales (Err.R) de los ajustes calculados por el programa FIT4FD (diferencia de cuadrados/grados de libertad) (Zavarin et al., 2004). Los valores de  $Log{}^{NpO_2^+}_{Na}K$  según Gaines-Thomas y según Vanselow fueron -0.14 y -0.26, respectivamente. A partir de estos coeficientes y los recogidos en la **Tabla VII.3** para los cationes mayoritarios, se calcularon los coeficientes específicos de Np con el resto de cationes (K, Ca y Mg).

**Tabla VII.4.** Coeficientes de selectividad estimados de las reacciones de intercambio de Np con los cationes Na, K, Ca y Mg.

	Vanselow		Gaines-Thomas	
	$\log K_V$	Err.R.	$\log K_{GT}$	Err.R.
Np-Na	-0.26	2.48	-0.14	2.54
Np-K <sup>a</sup>	-0.52			
Np-Ca <sup>a</sup>	-0.69		-0.89	
Np-Mg <sup>a</sup>	-0.69		-0.89	

<sup>a</sup> Coeficientes de selectividad calculados a partir del coeficiente estimado para Np-Na y los valores fijados para los cationes mayoritarios en la Tabla VII.3. Err.R se refiere a error residual (diferencia de cuadrados/grados de libertad)



**Figura VII.4.** Datos experimentales ( $K_d$ ) y simulación del intercambio de Np(V) (pH 4.5) con el modelo desarrollado, según convención de Vanselow (Tabla VII.4) a diferente fuerza iónica inicial del electrolito ( $I_{ini}$ ) en (a) mont.-Na (b) mont-K y (c) mont-C<sup>2+</sup>. Los puntos representan valores experimentales y las líneas valores simulados.

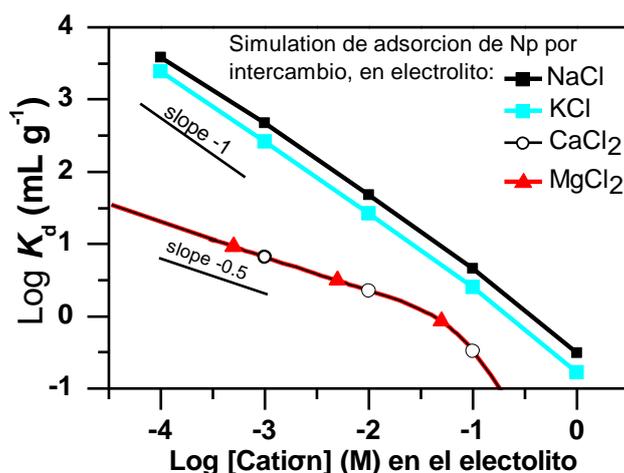
Los valores estimados de  $\text{Log } \frac{NpO_2^+}{Na}K$  fueron similares con Gaines-Thomas y Vanselow, como cabría esperar en intercambios monovalentes, y están dentro del intervalo de valores estimados en otros estudios para montmorillonita ( $\text{Log } \frac{NpO_2^+}{Na}K$  de -0.75 a 0.06) (Bradbury y Baeyens, 2006; Gorgeon, 1994; Kozai et al., 1996; Kozai et al., 1993; Turner et al., 1998; Zavarin et al., 2012). La ligera diferencia entre los valores estimados con Gaines-Thomas y Vanselow se explica principalmente por los distintos coeficientes fijados entre mayoritarios (**Tabla VII.3**). Se obtuvo un ajuste ligeramente mejor con la convención de Gaines-Thomas (para Gaines-Thomas, Err.R. de 2.48; para Vanselow, Err.R de 2.54).

En la **Figura VII.4** se representan los datos experimentales ( $K_d$  en función de la concentración de Np en solución) junto con los valores simulados utilizando el modelo desarrollado según la convención de Vanselow (**Tabla VII.4**). Se observa que con un único parámetro de ajuste ( $\text{Log } \frac{NpO_2^+}{Na}K$ ), el modelo de intercambio desarrollado es capaz de reproducir la tendencia de adsorción de Np en los sistemas estudiados, considerando la elevada incertidumbre de los datos dada la baja adsorción de Np en mont.SW (**Figura VII.4**). En los sistemas de mont.SW-Na, mont.SW-Ca y mont.SW-Mg el modelo subestima ligeramente los valores de  $K_d$  especialmente con concentraciones bajas de Np.

## VII. 6 Implicaciones de los resultados

Para ilustrar el efecto de cada catión (Na, K, Ca, y Mg) en el intercambio de Np(V) en mont.SW, con independencia del resto de cationes que pudiera haber en el electrolito, se ha simulado la adsorción de Np ( $\text{Log}K_d$ ) en función de la concentración de cada uno de los cationes (como cationes únicos en el electrolito).

Los resultados de la simulación con el modelo desarrollado (**Tabla VII.5**, Vanselow) se muestran en la **Figura VII.5**.



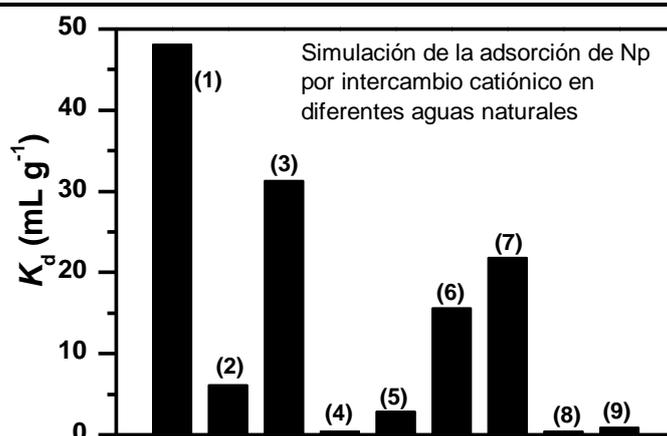
**Figura VII.5.** Simulación de la adsorción de Np(V) por intercambio catiónico en mont.SW ( $2 \text{ g L}^{-1}$ , pH 4.5) en función de la concentración de catión en electrolito puro (NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>) para  $[\text{Np}]_{\text{total}} = 5 \times 10^{-7} \text{ M}$ , utilizando el modelo desarrollado (Tabla VII.4, Vanselow).

Se observa (**Figura VII.5**) que, para una misma concentración de catión en el electrolito, la adsorción de Np es mayor en presencia de Na<sup>+</sup> o K<sup>+</sup>, que en presencia de Ca<sup>2+</sup> o Mg<sup>2+</sup>, tal como se deduce del mayor coeficiente de selectividad con monovalentes que con divalentes (**Tabla VII.4**). Además se observa, como es propio del mecanismo de intercambio catiónico, que la pendiente estimada en la **Figura VII.5** para los cationes divalentes es de -0.5 mientras que para los monovalentes es de -1 (ver **Apartado II.3.2**, Ecuación II.32).

En ausencia de cationes divalentes (Ca o Mg), se pueden alcanzar valores muy elevados de K<sub>d</sub> en los sistemas con K y Na a concentración 10<sup>-4</sup> M (K<sub>d</sub> 2400-3800 mL g<sup>-1</sup>) (**Figura VII.5**). Sin embargo estas condiciones no son para nada representativas de los sistemas naturales.

Para estudiar la adsorción de Np por el mecanismo de intercambio catiónico en condiciones representativas de escenarios ambientales, se ha estimado el valor de K<sub>d</sub> en distintas aguas naturales (Bajo et al., 1988; Banwart, 1995; Drever, 1997) en función de su con-

**Tabla VII.5.** Composición de aguas naturales representativas y simulación de la contribución del intercambio catiónico de Np(V) en mont.SW (2 g L<sup>-1</sup>; [Np]<sub>total</sub> = 5×10<sup>-7</sup> M) utilizando los coeficientes de selectividad estimados (Tabla VII.4, Vanselow).



	Concentración de cationes en disolución (M)					
	Na	K	Σ C <sup>+</sup> *	Ca	Mg	Σ C <sup>2+</sup> *
(1)	2.4 E-5	2.8 E-6	2.7 E-5	1.6 E-5	5.8 E-6	2.2 E-5
(2)	6.1 E-5	3.1 E-5	9.2 E-5	1.0 E-3	3.0 E-4	1.3 E-3
(3)	7.0 E-6	7.9 E-6	1.5 E-5	4.2 E-5	9.9 E-6	5.2 E-5
(4)	4.6 E-1	9.7 E-3	4.7 E-1	10.0 E-3	5.6 E-2	6.6 E-2
(5)	1.2 E-3	5.1 E-5	1.2 E-3	3.6 E-3	2.3 E-3	5.9 E-3
(6)	1.6 E-3	7.7 E-5	1.7 E-3	1.6 E-4	4.5 E-5	2.1 E-4
(7)	1.3 E-4	2.8 E-5	1.6 E-4	7.8 E-5	2.9 E-5	1.1 E-4
(8)	1.2 E-1	8.2 E-4	1.2 E-1	1.1 E-1	6.6 E-3	1.2 E-1
(9)	9.1 E-2	2.0 E-4	9.2 E-2	4.2 E-2	1.7 E-3	4.4 E-2

(1) Agua de lluvia promedio de Carolina del Norte y Virginia; (2) Composición del Rin al salir de los Alpes; (3) Torrente de drenaje de rocas ígneas en las cascadas Washington; (4) Promedio de agua de mar; (5) Aguas subterráneas en roca caliza de la formación Supai en el Gran Cañon; (6) Aguas subterráneas de roca volcánica, Nuevo Méjico; (7) Aguas subterráneas de primavera, montañas de Sierra Nevada (EEUU): tiempo de residencia corto; (8) Agua subterráneas de rocas metamórficas en Canadá: tiempo de residencia largo; (9) Aguas subterráneas en roca granítica, Åsppo (Suecia)

(1,2,3,4,5,6,7 y 8) composición de aguas naturales tomada de (Drever, 1997); (9) tomada de (Bajo et al., 1988; Banwart, 1995) \* Σ C<sup>+</sup> se refiere a la suma de las concentraciones de Na y K; Σ C<sup>2+</sup> se refiere a la suma de Ca and Mg.

centración en cationes mayoritarios (**Tabla VII.5**). Las simulaciones se han realizado con el modelo desarrollado (**Tabla VII.4**, Vanselow) y asumiendo  $\text{Cl}^-$  como único anión en el electrolito.

Se observa que el valor más alto de  $K_d$  debido al intercambio catiónico se estima con agua de lluvia (*agua número 1*:  $K_d = 48.1 \text{ mL g}^{-1}$ ) y torrentes de drenaje de rocas ígneas (*agua número 3*:  $K_d = 31.3 \text{ mL g}^{-1}$ ) en las que la concentración de Na, K, Ca y Mg es menor de  $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ . Por el contrario, el intercambio de Np(V) estimado en aguas salinas es nulo debido a su elevada salinidad.

Los valores de  $K_d$  estimados en aguas subterráneas son muy variables en función de su composición que depende de factores como el tiempo de residencia, la roca almacén o la intrusión de agua salina.

Es importante remarcar que los valores de  $K_d$  simulados (**Figura VII.5 y 6**) se refieren única y exclusivamente a la adsorción mediante el mecanismo de intercambio catiónico. En aguas con  $\text{pH} > 7$  (como puede ser el agua de mar), el mecanismo de complejación superficial juega un papel esencial, que no es considerado en estas simulaciones. Por ejemplo, (Turner et al., 1998) determinaron valores de  $K_d$  en montmorillonita de hasta  $1000 \text{ mL g}^{-1}$  en electrolito  $\text{NaNO}_3$   $0.1\text{M}$ , debido a la contribución de la complejación superficial.

## VII.7 Resumen y conclusiones

El estudio experimental de la adsorción de Np en mont.SW a  $\text{pH} 4.5$  permitió aislar el mecanismo de intercambio catiónico, observándose un comportamiento claramente diferente con los cationes monovalentes  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$  que con los cationes divalentes  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ . Con los monovalentes, la adsorción de Np fue mayor y dependiente de la fuerza iónica tal como corresponde a un proceso de intercambio catiónico. Con los divalentes, la adsorción de Np fue muy baja.

Se estimaron los coeficientes de selectividad de Np(V) respecto a cada uno de los cationes mayoritarios Na, K, Ca y Mg, según la convención de Gaines-Thomas, y de Vanselow:  $\text{Log } \frac{\text{NpO}_2^+}{\text{Na}} K_V = -0.26$ ;  $\text{Log } \frac{\text{NpO}_2^+}{\text{Na}} K_V = -0.52$ ;  $\text{Log } \frac{\text{NpO}_2^+}{\text{Na}} K_V = -0.69$ ;  $\text{Log } \frac{\text{NpO}_2^+}{\text{Na}} K_V = -0.69$ . El modelo desarrollado para su estimación se basó en los coeficientes estimados en la literatura para el intercambio entre los cationes mayoritarios ( $\frac{\text{K}}{\text{Na}} K$ ,  $\frac{\text{Ca}}{\text{Na}} K$ ,  $\frac{\text{Mg}}{\text{Na}} K$ ) reduciendo así el número de parámetros libres de ajuste a uno solo:  $\frac{\text{NpO}_2^+}{\text{Na}} K$ .

De acuerdo con los coeficientes de selectividad calculados, se considera que las condiciones de baja salinidad, con baja concentración en cationes divalentes, favorecen el intercambio de Np(V) en la mont.SW, a  $\text{pH}$  neutro-ácido que es donde domina el mecanismo de intercambio frente a complejación. También las condiciones de baja fuerza iónica favorecen la estabilidad de los coloides de arcilla (ver **Capítulo III**, y por ejemplo, Laaksoharju y Wold, 2005; Missana et al., 2003; Novich y Ring, 1984).

Por ello, en ambientes neutros-ácidos, la baja fuerza iónica favorecería la migración de Np asociada a coloides de montmorillonita. Sin embargo, incluso en las condiciones más

favorables para el intercambio de Np(V), la cantidad de Np(V) adsorbido en los coloides de montmorillonita es muy baja. Por lo que no se espera una contribución importante de los coloides de montmorillonita en la migración de Np(V) en medios de pH neutro-ácido.

## VII.8 Referencias

- Baeyens, B. y Bradbury, M.H., 1995. A quantitative mechanistic description of Ni, Zn and Ca sorption on Na-montmorillonite. Part II: Sorption measurements. PSI Bericht Nr. 95-11 and Nagra Technical Report NTB 95-05, Wettingen and Villigen (Switzerland).
- Baeyens, B. y Bradbury, M.H., 1997. A mechanistic description of Ni and Zn sorption on Na-montmorillonite .1. Titration and sorption measurements. *J. Contam. Hydrol.* 27, 199-222.
- Baeyens, B. y Bradbury, M.H., 2004. Cation exchange capacity measurements on illite using the sodium and cesium isotope dilution technique: effects of the index cation, electrolyte concentration and competition: modeling. *Clays Clay Miner.* 52, 421-431.
- Bajo, C., Hoehn, E., Keil, R. y Baeyens, B., 1988. Chemical Characterisation of the groundwater from the fault zone AU 96, NAGRA Technical Report 88-23, Wettingen (Switzerland).
- Banwart, S., 1995. The Äspö redox investigations in block scale. Project summary and implications for repository performance assesement. SKB Technical Report 95- 26, Stockholm (Sweden).
- Bradbury, M.H. y Baeyens, B., 1995. A quantitative mechanistic description of Ni, Zn and Ca sorption on Na-montmorillonite. Part III: Modelling. PSI Bericht Nr. 95-12 and Nagra Technical Report NTB 95-06, Wettingen and Villigen (Switzerland).
- Bradbury, M.H. y Baeyens, B., 1997. A mechanistic description of Ni and Zn sorption on Na-montmorillonite Part II: modelling. *J. Contam. Hydrol.* 27, 223-248.
- Bradbury, M.H. y Baeyens, B., 2002. Sorption of Eu on Na- and Ca-montmorillonites: Experimental investigations and modelling with cation exchange and surface complexation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 66, 2325-2334.
- Bradbury, M.H. y Baeyens, B., 2006. Modelling sorption data for the actinides Am(III), Np(V) and Pa(V) on montmorillonite. *Radiochim. Acta* 94, 619-625.
- Drever, J.I., 1997. *The geochemistry of natural waters: surface and groundwater environments*, Prentice Hall.
- Fletcher, P. y Sposito, G., 1989. The chemical modeling of clay electrolyte interactions for montmorillonite. *Clay Miner.* 24, 375-391.
- Gorgeon, L., 1994. Contribution à la Modélisation Physico-Chimique de la Retention de Radioéléments à Vie Longue par des Matériaux Argileux, Université Paris.
- Jensen, H.E., 1973. Potassium-calcium exchange equilibria on a montmorillonite and a kaolinite clay. *Agrochimica* 17, 181-190.
- Kozai, N., Ohnuki, T., Matsumoto, J., Banba, T. y Ito, Y., 1996. A study of specific sorption of neptunium(V) on smectite in low pH solution. *Radiochim. Acta* 75, 149-158.
- Kozai, N., Ohnuki, T. y Muraoka, S., 1993. Sorption characteristics of neptunium by sodium-smectite. *J. Nucl. Sci. Technol. (Tokyo, Jpn.)* 30, 1153-1159.
- Laaksoharju, M. y Wold, S., 2005. The colloid investigations conducted at the Äspö Hard Rock Laboratory during 2000–2004 (TR-05-20). SKB, pp. 223.

- Lemire, R.J., Fuger, J., Nitsche, H., Potter, P., Rand, M.H., Rydberg, J., Spahiu, K., Sullivan, J.C., Ullman, W.J., Vitorge, P. y Wanner, H., 2001. Chemical Thermodynamics of Neptunium and Plutonium, North-Holland by Elsevier, Amsterdam.
- Missana, T., Alonso, U. y Turrero, M.J., 2003. Generation and stability of bentonite colloids at the bentonite/granite interface of a deep geological radioactive waste repository. *J. Contam. Hydrol.* 61, 17-31.
- Nagasaki, S. y Tanaka, S., 2000. Sorption equilibrium and kinetics of  $\text{NpO}_2^+$  on dispersed particles of Na-montmorillonite. *Radiochim. Acta* 88, 705-709.
- Neck, V., Kim, J.I. y Kanellakopoulos, B., 1994. Thermodynamisches Verhalten von Neptunium(V) in konzentrierten NaCl- und  $\text{NaClO}_4$ -Lösungen, Tech. Rep. Kfk 5301. Kernforschungszentrum Karlsruhe, Karlsruhe, Germany.
- Novich, B.E. y Ring, T.A., 1984. Colloid stability of clays using photon-correlation spectroscopy. *Clays Clay Miner.* 32, 400-406.
- Östhols, E. y Wanner, H., 2000. The NEA Thermochemical Data Base Project. Agence de l'OCDE pour l'Énergie Nucléaire and OECD Nuclear Energy Agency (NEA), Le Seine-St. Germain, France.
- Poinsot, C., Baeyens, B. y Bradbury, M.H., 1999. Experimental studies of Cs, Sr, Ni and Eu sorption on Na-illite and the modelling of Cs sorption, PSI Bericht Nr. 99-06, pp. 61.
- Sabodina, M.N., Kalmykov, S.N., Sapozhnikov, Y.A. y Zakharova, E.V., 2006. Neptunium, plutonium and Cs-137 sorption by bentonite clays and their speciation in pore waters. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 270, 349-355.
- Sakamoto, Y., Konishi, M., Shirahashi, K., Senoo, M. y Moriyama, N., 1990. Adsorption behavior of neptunium for soil. *Radioact. Waste Manage. Environ. Restor.* 15, 13-25.
- Turner, D.R., Pabalan, R.T. y Bertetti, F.P., 1998. Neptunium(V) sorption on montmorillonite: An experimental and surface complexation modeling study. *Clays Clay Miner.* 46, 256-269.
- Zavarin, M., Powell, B.A., Bourbin, M., Zhao, P. y Kersting, A.B., 2012. Np(V) and Pu(V) Ion Exchange and Surface-Mediated Reduction Mechanisms on Montmorillonite. *Environ. Sci. Technol.* 46, 2692-2698.
- Zavarin, M., Turner, G.D. y Westall, J.C., 2004. FIT4FD. Modification of the Program FITEQL to Facilitate Rapid Evaluation of Complex Datasets, Livermore (CA).



## **Capítulo VIII. Estabilidad de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>**



## VIII.1 Objetivos

El objetivo general de este capítulo es estudiar la estabilidad de las nanopartículas sintéticas de TiO<sub>2</sub> en distintas condiciones experimentales y la influencia de factores como el pH o la fuerza iónica en su estado de agregación, como investigación básica imprescindible para el entendimiento de los mecanismos de migración de las nanopartículas en el medio ambiente.

Para ello, se plantean los siguientes objetivos puntuales:

*i)* Caracterizar las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> en términos de carga superficial y tamaño medio en función del pH y de la fuerza iónica del medio

*ii)* Estudiar la respuesta de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> a modificaciones introducidas en el medio (pH, fuerza iónica), a través del análisis de la cinética de su agregación.

*iii)* Estudiar en detalle la distribución de tamaños de las nanopartículas sintéticas estudiadas, en estado desagregado y en estado agregado.

## VIII.2 Antecedentes bibliográficos

Existen diversos trabajos en la literatura que estudian la estabilidad de una gran variedad de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> en el medio acuoso. Algunos de ellos, informan de su estabilidad en función del pH, la fuerza iónica (French et al., 2009; Jiang et al., 2009; Suttiponparnit et al., 2011; Wiese y Healy, 1975) y de la composición del medio acuoso (Janssen y Stein, 1986; Limbach et al., 2008; Tso et al., 2010; Widegren y Bergstrom, 2002; Zhang et al., 2008).

En general, tal como se deduce de la teoría, la agregación de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> se observa a medida que la fuerza iónica aumenta y a medida que el pH se aproxima al pH<sub>pzz</sub>, que en el caso de este óxido se encuentra entre 5 y 7 (Barringer, 1983; Foissy, 1985; Hunter, 1981; Kosmulski, 2002; Kosmulski, 2009; Parks, 1965; Suttiponparnit et al., 2011; Wiese y Healy, 1975; Yates y Healy, 1980).

Además de los factores externos que afectan a la estabilidad, estudios recientes han puesto de manifiesto que el comportamiento de agregación es también dependiente de las características inherentes del tipo de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, tales como el tamaño primario o la fase cristalina (Suttiponparnit et al., 2011) y del tiempo y la forma en que se almacenen las nanopartículas comerciales (Zhang et al., 2008).

Por ello, la información existente en cuanto a estabilidad de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, puede no ser del todo extrapolable a todos los tipos de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> que se pueden encontrar en la industria.

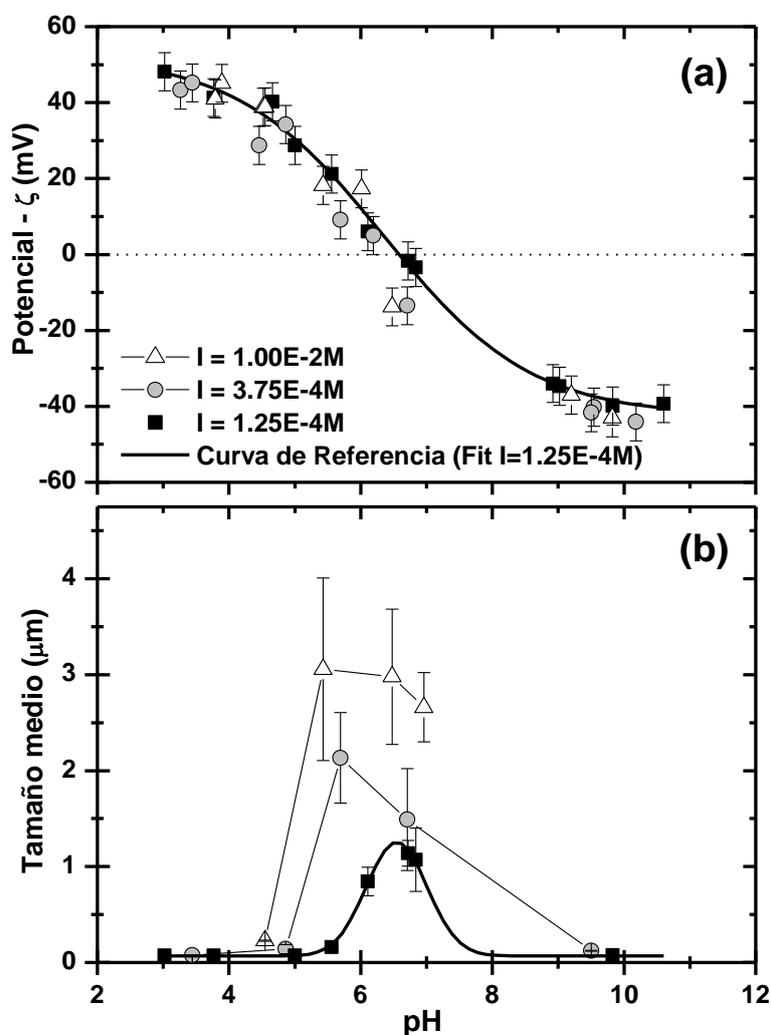
Además, la gran mayoría de los estudios de la literatura se basan en la medida del tamaño medio de las suspensiones de TiO<sub>2</sub>. La información obtenida a través de la medida del tamaño medio puede no ser suficiente, ya que puede obviar la presencia de partículas de menor o mayor tamaño que pueden influenciar la migración-retención de elementos contaminantes.

Hasta la fecha, la distribución cuantitativa del tamaño no ha sido considerada en estudios de estabilidad de nanopartículas de  $TiO_2$ .

### VIII.3 Efecto del pH y la fuerza iónica en el potencial- $\zeta$ y el tamaño medio de las nanopartículas de $TiO_2$

La **Figura VIII.1** muestra el potencial- $\zeta$  (**Figura VIII.1a**) y el tamaño medio de las nanopartículas de  $TiO_2$  (**Figura VIII.1b**) medido en función del pH (entre 3 y 11) a tres fuerzas iónicas ( $1.25 \times 10^{-4}$ ,  $3.75 \times 10^{-4}$  and  $10^{-2}$  M).

Se observa (**Figura VIII.1a**) que el potencial- $\zeta$  de las nanopartículas de  $TiO_2$  es altamente dependiente del pH, presentando valor positivo a pH ácido y tomando valor negativo cuando el pH supera el punto isoelectrico ( $pH_{PIE}$ ). El  $pH_{PIE}$  a la fuerza iónica más baja ( $1.25 \times 10^{-4}$  M) es aproximadamente 6.5, dentro del rango entre 5 y 7, referido en la literatura (**Apartado VII.2**).



**Figura VIII.1.** Potencial- $\zeta$  (a) y tamaño medio (b) de la suspensión de  $TiO_2$  en función del pH a diferentes fuerzas iónicas en  $NaClO_4$ .

No se observa un efecto determinante de la fuerza iónica en el potencial- $\zeta$  (**Figura VIII.1a**). De acuerdo con los modelos electrostáticos de superficie (Bourikas et al., 2001; Leroy et al., 2011; Panagiotou et al., 2008), cabría esperar un descenso del potencial- $\zeta$  con el aumento de la fuerza iónica, causado por la compresión de la doble capa. Sin embargo, estudios recientes indican que el cálculo del potencial- $\zeta$  a través de la ecuación de Smoluchowski podría subestimar el efecto de la fuerza iónica, dado que no considera la conductividad superficial de las partículas de TiO<sub>2</sub> (Leroy et al., 2011).

En otros estudios, también se ha observado una influencia muy baja de la fuerza iónica en el potencial- $\zeta$  de partículas de TiO<sub>2</sub>, con incrementos de sólo 2-4 mV en un rango de fuerza iónica de 10<sup>-4</sup>M y 10<sup>-2</sup>M (Janssen y Stein, 1986; Leroy et al., 2011; Suttiponparnit et al., 2011). Estas diferencias podrían estar dentro del error experimental de los datos, que se muestra en la **Figura VIII.1a**.

A pesar de la variabilidad de los datos, las medidas de potencial- $\zeta$  a las fuerzas iónicas más altas (3.7×10<sup>-4</sup> and 10<sup>-2</sup> M) sugieren un ligero desplazamiento del pH<sub>PIE</sub> hacia valores más bajos, lo que podría ser indicativo de la adsorción de aniones (Janssen y Stein, 1986; Lyklema, 1971), específicamente del anión del electrolito ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> en este caso. Svecova et al. (2011) también indicaron que los aniones perclorato pueden ser adsorbidos ligeramente por las superficies de TiO<sub>2</sub>.

La **Figura VIII.1b** muestra el tamaño medio de las partículas en suspensión medido por PCS a tres fuerzas iónicas en función del pH. El tamaño medio mínimo fue de 101 ± 7 nm, que se corresponde aproximadamente con el tamaño nominal medio proporcionado por el proveedor (<150nm) y con el tamaño observado en AFM (**Apartado II.1.1.5**). El tamaño medio máximo fue de 3058 nm, medido a pH 5.4 y fuerza iónica 10<sup>-2</sup>M (**Figura VIII.1b**).

Se observa que el tamaño medio es altamente dependiente tanto del pH como de la fuerza iónica. A la fuerza iónica más baja (1.25×10<sup>-4</sup> M), las nanopartículas se agregaron a pH cercano al pH<sub>PIE</sub> (6.5) y el tamaño medio de los agregados aumentó a medida que el pH se aproximó al pH<sub>PIE</sub>, debido a la disminución de carga/potencial superficial.

Además, el tamaño máximo que alcanzaron los agregados fue mayor a fuerzas iónicas más altas (1139 nm a I = 1.25×10<sup>-4</sup> M; 2133 nm a I = 3.75×10<sup>-4</sup> M; 3058 nm a I = 10<sup>-2</sup> M). Este comportamiento es consistente con el observado en otros estudios (Dunphy Guzman et al., 2006; Fatissou et al., 2009; French et al., 2009; Jiang et al., 2009; Suttiponparnit et al., 2011) y con el clásico concepto de doble capa difusa (**Apartado I.5**): el incremento de la fuerza iónica del medio causa la compresión de la capa difusa, disminuyendo así la repulsión entre partículas, lo que favorece su agregación.

En la **Figura VIII.1b** además se observa que el pH al que los agregados alcanzan su tamaño máximo se desplaza a pH más bajo a medida que la fuerza iónica aumenta (pH 6.72 a I = 1.25×10<sup>-4</sup> M; pH 6.19 a I = 3.75×10<sup>-4</sup> M; pH 5.43 a I = 10<sup>-2</sup> M). Esto confirmaría la posible adsorción de pequeñas cantidades de ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> en la superficie de las partículas de TiO<sub>2</sub>, desplazando el pH<sub>PIE</sub> de la suspensión.

La tendencia observada en tamaño medio (**Figura VIII.1b**) en función del pH se corresponde con la tendencia observada en el potencial- $\zeta$  (**Figura VIII.1a**). De acuerdo con la

teoría de doble capa difusa, a valores absolutos de potencial- $\zeta$  bajos, las fuerzas electrostáticas de repulsión entre las partículas se vuelven más débiles que las fuerzas atractivas de van der Waals, y se produce la agregación. Limbach et al. (2005) indican que las dispersiones de nanopartículas de óxidos metálicos se mantienen relativamente estables a valores absolutos de potencial- $\zeta$  mayores de 20 mV, lo que se correspondería con lo observado en este estudio.

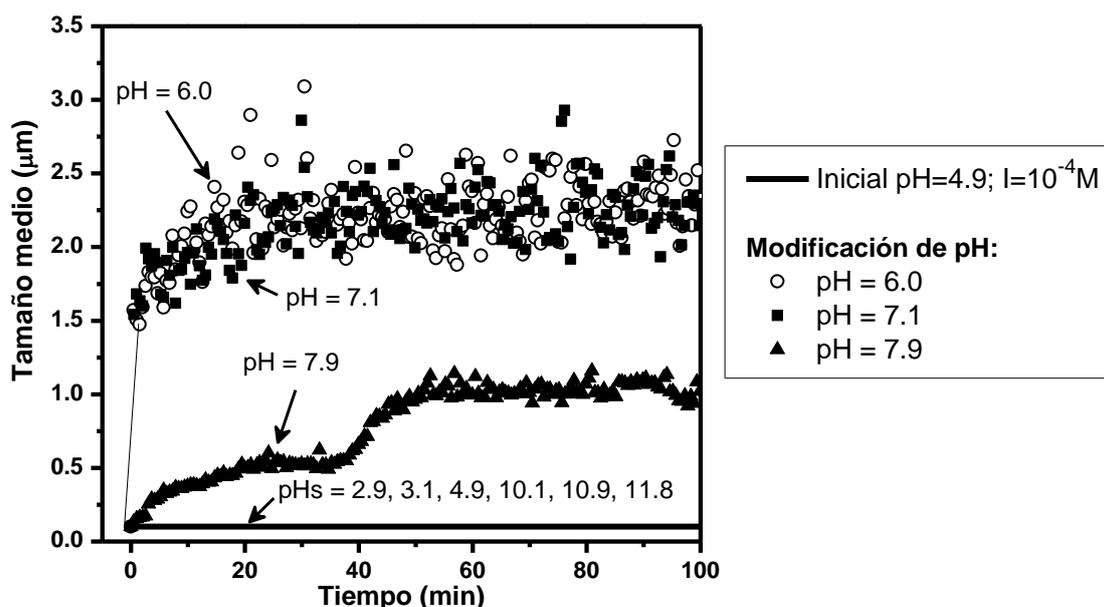
#### VIII.4 Cinéticas de agregación de las nanopartículas de $\text{TiO}_2$

Se determinaron las cinéticas de agregación de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  tras la modificación del pH (entre 3 y 12) o la fuerza iónica (entre  $10^{-4}$  y  $10^{-1}$  M en  $\text{NaClO}_4$ ) en el sistema, con medidas de PCS.

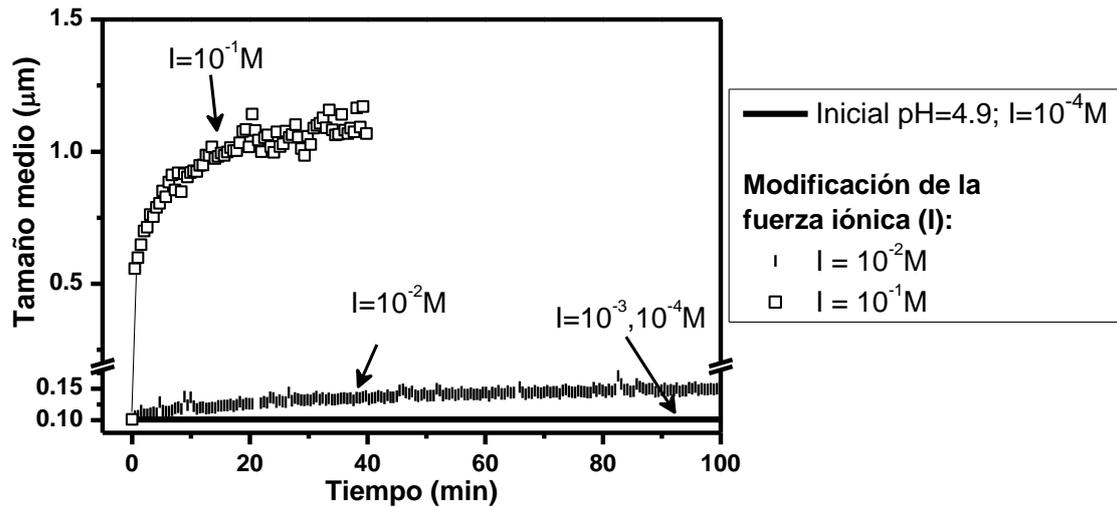
En la **Figura VIII.2** se representa el tamaño de las partículas medido en función del tiempo después de cada modificación de pH. Las condiciones iniciales de la suspensión coloidal fueron: pH 4.9 y fuerza iónica  $10^{-4}$  M en  $\text{NaClO}_4$ . Tras modificar el pH hasta 6.0 y 7.1, la agregación de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  fue casi inmediata, mientras que la agregación fue más lenta a pH 7.9. Las curvas obtenidas para pH < 4.9 (pH 2.9 y 3.9) y para pH > 10 (pH 10.1, 10.9 y 11.8) son planas, es decir, no se observó desestabilización del tamaño de las partículas en suspensión.

En la **Figura VIII.3** se representa el tamaño de las partículas medido en función del tiempo después de cada modificación de fuerza iónica (I). El tamaño medio de las partículas no se vio afectado por el incremento de la fuerza iónica a  $10^{-3}$  M. Sin embargo, se observó la agregación a las fuerzas iónicas  $10^{-2}$  M y  $10^{-1}$  M.

El tamaño medio máximo aumentó con la fuerza iónica, a partir de  $10^{-2}$  M, lo que se corresponde con las medidas de tamaño medio que se muestran en la **Figura VIII.1b**. Un com-



**Figura VIII.2.** Tamaño medio de las partículas de  $\text{TiO}_2$  en función del tiempo transcurrido desde la modificación del pH de la suspensión.

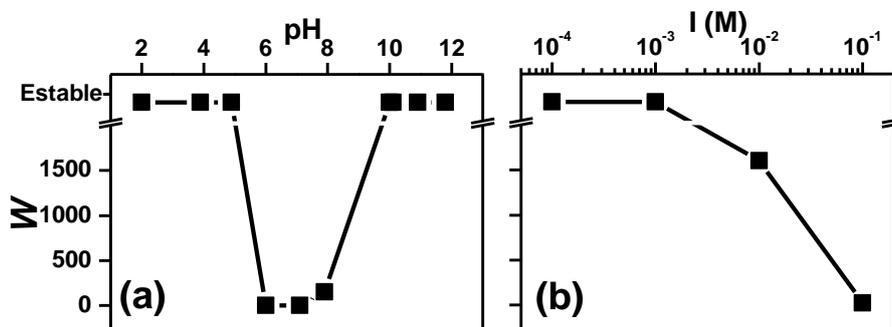


**Figura VIII.3.** Tamaño medio de las partículas de TiO<sub>2</sub> en función del tiempo transcurrido desde la modificación de la fuerza iónica I de la suspensión.

portamiento similar fue observado por French et al. (2009) a pH 4.5, donde la agregación de las partículas se produjo a fuerza iónica de 0.0085 M alcanzándose un tamaño estable transcurridas pocas horas desde la modificación. A fuerza iónica de 0.0165 M, los agregados alcanzaron un tamaño en el rango de los micrómetros transcurridos 15 minutos de la modificación.

Los ratios de estabilidad (W) calculados para cada test se representan en función del pH y la fuerza iónica en la **Figura VIII.4**. Se observa que el valor de W se aproxima a 1 a medida que el pH se aproxima al pH<sub>PIE</sub> (**Figura VIII.4a**) donde el potencial-ζ es cercano a cero y las fuerzas electrostáticas de repulsión disminuyen.

La tendencia del ratio de estabilidad en función de pH (**Figura VIII.4a**) se corresponde con la tendencia observada del potencial-ζ en la **Figura VIII.1a**. El ratio W disminuye a medida que la fuerza iónica aumenta a partir de 10<sup>-2</sup> M (**Figura VIII.4b**), de acuerdo con la disminución del espesor de la doble capa eléctrica que se espera al aumentar la fuerza iónica.



**Figura VIII.4.** Ratio de estabilidad W para cada test de cinética, en función de (a) pH y (b) fuerza iónica.

## VIII.5 Distribución de tamaño de la suspensión de $\text{TiO}_2$

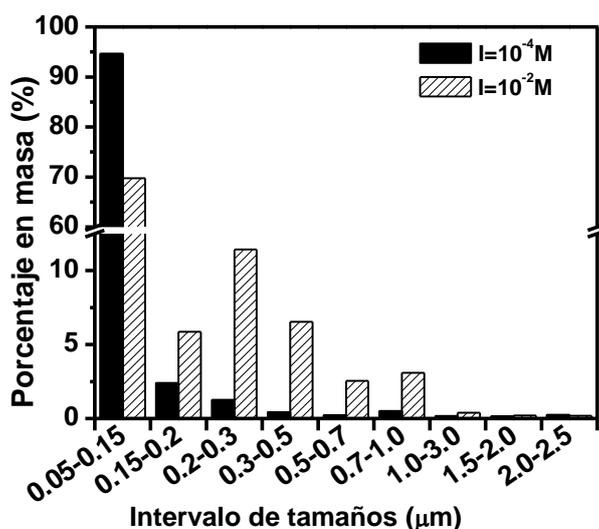
Se analizó la distribución de tamaño de una suspensión de  $36 \mu\text{g L}^{-1}$  a dos fuerzas iónicas ( $10^{-4} \text{ M}$  y  $10^{-2} \text{ M}$  en  $\text{NaClO}_4$ ) mediante la técnica de contaje individual de partículas (SPC). El pH de estas suspensiones fue de 5.7.

La **Figura VIII.5** representa el porcentaje en masa de partículas en suspensión en cada intervalo de tamaño. Los datos medidos en el canal 1 y 2 se presentan juntos, para una mejor interpretación de los datos, dado que el tamaño medio de las nanopartículas estudiadas (101nm) está justo entre los dos intervalos (canal-1, 50-100; canal-2, 100-150nm).

La **Figura VIII.5** muestra que, en la suspensión de  $\text{TiO}_2$  a pH 5.6 y fuerza iónica  $10^{-4} \text{ M}$ , el 95% de la masa de partículas presenta un tamaño entre 50 y 150 nm, de acuerdo con el mínimo tamaño medio (101nm) (**Figura VIII.1b**) y lo observado en la imagen de AFM (**Figura II.5**). A pH 5.6, con un incremento de fuerza iónica a  $10^{-2} \text{ M}$ , el porcentaje en masa de partículas entre 50 y 150 nm disminuyó al 70%, mientras que el porcentaje entre 200 y 300 nm alcanzó el 12 %. Estos resultados indican la desestabilización de la suspensión principalmente a través de la formación de agregados de tamaño de 200-300 nm.

En comparación, los resultados de las medidas de tamaño medio (realizadas a concentración  $50 \text{ mg L}^{-1}$ ) (**Figura VIII.1b**) mostraron un mayor grado de agregación bajo las mismas condiciones de pH y fuerza iónica. Las medidas de tamaño medio ya indicaban una ligera agregación de las partículas a pH 5.6 (fuerza iónica  $10^{-4} \text{ M}$ ), y un gran aumento del tamaño medio a fuerza iónica  $10^{-2} \text{ M}$  (tamaño de 3058 nm).

Esto sugiere que el incremento de la concentración de partículas ( $50 \text{ mg L}^{-1}$  en medida de tamaño medio y  $36 \mu\text{g L}^{-1}$  en medida de distribución de tamaños) favorece la agregación, tal como observan Suttiponparnit et al. (2011). Esto se debe a que la frecuencia de colisión de partículas es mayor a medida que la concentración de partículas aumenta (O'melia, 1995; Friedlander, 2000).



**Figura VIII.5.** Distribución de tamaños de partículas de  $\text{TiO}_2$  en suspensión (pH=5.7) en función de la fuerza iónica ( $I$ ).

## VIII.6 Resumen y conclusiones

En este capítulo, se han caracterizado las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> utilizadas en este trabajo, estudiando su tamaño y su potencial- $\zeta$ .

En estado de desagregación, las nanopartículas presentaron un tamaño medio de 101 nm en estado de desagregación. El potencial- $\zeta$  de las nanopartículas varió entre +50 y -50 mV en función del pH, presentado el punto isoeléctrico (PIE) a pH 6.5, aproximadamente. La fuerza iónica (en electrolito NaClO<sub>4</sub>) no influyó sustancialmente en el potencial- $\zeta$  de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub>. Se observó aumento del tamaño medio de las partículas de TiO<sub>2</sub> a medida que el pH se aproximó al pH<sub>PIE</sub> y a medida que aumenta la fuerza iónica. El tamaño medio varió entre 101 y 3058 nm aproximadamente dependiendo de las condiciones de pH y fuerza iónica.

El análisis de la cinética de agregación de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> permitió la determinación del ratio de estabilidad de la suspensión en función del pH y la fuerza iónica. El ratio  $W$  disminuye a medida que la fuerza iónica aumenta a partir de 10<sup>-2</sup> M en electrolito NaClO<sub>4</sub> y a medida que el pH se aproxima a 6.5 (pH<sub>PIE</sub>). Las nanopartículas permanecen estables a fuerza iónica menor de 10<sup>-2</sup> M y a pH a partir de  $\pm$  dos unidades del pH<sub>PIE</sub> (<4.5 y >8.5).

La suspensión de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> en estado desagregado presentó una distribución monomodal con un máximo de masa de nanopartículas (en torno a 95%) de entre 0.05 y 0.15  $\mu$ m. La distribución pasa a ser bimodal cuando se produce agregación, con dos máximos de masa de nanopartículas: uno entre 0.05 y 0.15  $\mu$ m (70% aprox.) y otro entre 0.2 y 0.3  $\mu$ m (12% aprox.).

La estabilidad de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> en suspensión es un requisito indispensable para que se produzca su migración en el medio ambiente. Las partículas se desestabilizan a pH cercano a pH<sub>PIE</sub> (6.5) y a fuerza iónica mayor de 10<sup>-2</sup> M. Sin embargo, la distribución de tamaños de la suspensión de TiO<sub>2</sub> indica que, incluso bajo condiciones de agregación, un alto porcentaje de partículas permanecen desagregadas con un tamaño en la escala nano-métrica, siendo por ello susceptibles de migrar en suspensión con el flujo acuoso.

Con todo esto, en lo relativo a la estabilidad de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, escenarios ambientales con condiciones de alta fuerza iónica y pH cercano a 6.5 dificultarían la migración de las partículas de TiO<sub>2</sub>, aunque no estaría del todo impedida.

## VIII.7 Referencias

- Barringer, E.A., 1983. The Synthesis, Interfacial Electrochemistry, Ordering, and Sintering of Monodisperse TiO<sub>2</sub> Powders, Massachusetts Institute of Technology.
- Bourikas, K., Hiemstra, T. y Van Riemsdijk, W.H., 2001. Ion pair formation and primary charging behavior of titanium oxide (anatase and rutile). *Langmuir* 17, 749-756.
- Dunphy Guzman, K.A., Finnegan, M.P. y Banfield, J.F., 2006. Influence of Surface Potential on Aggregation and Transport of Titania Nanoparticles. *Environ. Sci. Technol.* 40, 7688-7693.

- Fatissou, J., Domingos, R.F., Wilkinson, K.J. y Tufenkji, N., 2009. Deposition of TiO<sub>2</sub> nanoparticles onto silica measured using a quartz crystal microbalance with dissipation monitoring. *Langmuir* 25, 6062-6069.
- Foissy, A., 1985. Analysis of adsorption of ions and polyacrylic acids in aqueous dispersion of titane dioxide, Université de Franche-Comté.
- French, R.A., Jacobson, A.R., Kim, B., Isley, S.L., Penn, R.L. y Baveye, P.C., 2009. Influence of Ionic Strength, pH, and Cation Valence on Aggregation Kinetics of Titanium Dioxide Nanoparticles. *Environ. Sci. Technol.* 43, 1354-1359.
- Friedlander, S.K., 2000. *Smoke, Dust, and Haze: Fundamentals of Aerosol Dynamics*, Oxford University Press, New York.
- Hunter, R.J., 1981. *The Zeta Potential in Colloid Science*, Academic Press, New York.
- Janssen, M.J.G. y Stein, H.N., 1986. The TiO<sub>2</sub>/electrolyte solution interface: I. Influence of pretreatment conditions and of impurities. *J. Colloid Interface Sci.* 109, 508-515.
- Jiang, J., Oberdörster, G. y Biswas, P., 2009. Characterization of size, surface charge, and agglomeration state of nanoparticle dispersions for toxicological studies. *J. Nanopart. Res.* 11, 77-89.
- Kosmulski, M., 2002. The significance of the difference in the point of zero charge between rutile and anatase. *Adv. Colloid Interface Sci.* 99, 255-264.
- Kosmulski, M., 2009. *Surface charging and points of zero charge*, CRC Press, Boca Ratón.
- Leroy, P., Tournassat, C. y Bizi, M., 2011. Influence of surface conductivity on the apparent zeta potential of TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *J. Colloid Interface Sci.* 356, 442-453.
- Limbach, L.K., Bereiter, R., Müller, E., Krebs, R., Gälli, R. y Stark, W.J., 2008. Removal of Oxide Nanoparticles in a Model Wastewater Treatment Plant: Influence of Agglomeration and Surfactants on Clearing Efficiency. *Environ. Sci. Technol.* 42, 5828-5833.
- Limbach, L.K., Li, Y.C., Grass, R.N., Brunner, T.J., Hintermann, M.A., Müller, M., Gunther, D. y Stark, W.J., 2005. Oxide nanoparticle uptake in human lung fibroblasts: Effects of particle size, agglomeration, and diffusion at low concentrations. *Environ. Sci. Technol.* 39, 9370-9376.
- Lyklema, J., 1971. Electrical double-layer on oxides. *Croat. Chem. Acta* 43, 249.
- O'Melia, C.R., 1995. *Aquatic Chemistry*, American Chemical Society, Washington DC.
- Panagiotou, G.D., Petsi, T., Bourikas, K., Garoufalos, C.S., Tsevis, A., Spanos, N., Kordulis, C. y Lycourghiotis, A., 2008. Mapping the surface (hydr)oxo-groups of titanium oxide and its interface with an aqueous solution: The state of the art and a new approach. *Adv. Colloid Interface Sci.* 142, 20-42.
- Parks, G.A., 1965. The Isoelectric Points of Solid Oxides, Solid Hydroxides, and Aqueous Hydroxo Complex Systems. *Chem. Rev.* 65, 177-198.
- Suttiponpanit, K., Jiang, J., Sahu, M., Suvachittanont, S., Charinpanitkul, T. y Biswas, P., 2011. Role of Surface Area, Primary Particle Size, and Crystal Phase on Titanium Dioxide Nanoparticle Dispersion Properties. *Nanoscale Res. Lett.* 6,
- Svecova, L., Dossot, M., Cremel, S., Simonnot, M.O., Sardin, M., Humbert, B., Den Auwer, C. y Michot, L.J., 2011. Sorption of selenium oxyanions on TiO<sub>2</sub> (rutile) studied by batch or column experiments and spectroscopic methods. *J. Hazard. Mater.* 189, 764-772.
- Tso, C.-p., Zhong, C.-m., Shih, Y.-h., Tseng, Y.-M., Wu, S.-c. y Doong, R.-a., 2010. Stability of metal oxide nanoparticles in aqueous solutions. *Water Sci. Technol.* 61, 127-133.

- Widegren, J. y Bergstrom, L., 2002. Electrostatic stabilization of ultrafine titania in ethanol. *J. Am. Ceram. Soc.* 85, 523-528.
- Wiese, G.R. y Healy, T.W., 1975. Coagulation and electrokinetic behavior of TiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> colloidal dispersions. *J. Colloid Interface Sci.* 51, 427-433.
- Yates, D.E. y Healy, T.W., 1980. Titanium-dioxide electrolyte interface. 2. Surface-charge (titration) studies. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* 76, 9-18.
- Zhang, Y., Chen, Y., Westerhoff, P., Hristovski, K. y Crittenden, J.C., 2008. Stability of commercial metal oxide nanoparticles in water. *Water Res.* 42, 2204-2212.



## **Capítulo IX. Adsorción de Se(IV) en nanopartículas de TiO<sub>2</sub> y efecto en su estabilidad**



## IX.1 Objetivos

El objetivo general de este capítulo es estudiar la adsorción de Se(IV) como contaminante aniónico inorgánico en nanopartículas de TiO<sub>2</sub> en un amplio intervalo de condiciones experimentales. Además se quiere desarrollar un modelo de adsorción para interpretar los datos experimentales y que permita la predicción de la adsorción en distintos escenarios. Además, en base a los conocimientos adquiridos de la adsorción de Se(IV) en TiO<sub>2</sub>, se evaluará el efecto de la interacción Se(IV)-TiO<sub>2</sub> en la agregación de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub>.

Para ello, se plantean los siguientes objetivos puntuales:

- i)* Estudiar experimentalmente la adsorción de Se(IV) en nanopartículas de TiO<sub>2</sub> en función del pH, la fuerza iónica y la concentración de Se(IV).
- ii)* Desarrollar un modelo de adsorción que permita predecir la adsorción de Se(IV) en las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> en condiciones geoquímicas determinadas.
- iii)* Estudiar el efecto de la interacción Se(IV)-TiO<sub>2</sub> en la estabilidad de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, comparándola con la estabilidad en ausencia de Se(IV) (que fue estudiada en el **Capítulo VIII**).

## IX.2 Antecedentes bibliográficos

Diversos autores han estudiado el efecto del pH, la concentración de TiO<sub>2</sub> o la temperatura en la adsorción de Se(IV) en partículas de TiO<sub>2</sub> (Moosa Hasany et al., 1997; Shi et al., 2009; Svecova et al., 2011; Zhang et al., 2009a). Por lo general, se destaca la fuerte dependencia del proceso con el pH del medio y se sugiere la complejación superficial de esfera interna como principal mecanismo de adsorción.

Sin embargo, todavía es necesario comprender la adsorción de Se en un intervalo amplio de condiciones fisicoquímicas, especialmente a baja concentración de Se, donde existe poca información, y el desarrollo de un modelo de adsorción que pueda aplicarse para predecir la retención del Se en el medio ambiente.

La estabilidad y movilidad de las nanopartículas dependen de la química del agua (Degueldre et al., 2000). Sin embargo, no existen estudios acerca del efecto de la interacción contaminante-partícula en la agregación, y en los efectos sobre su movilidad a través del medio. La adsorción del contaminante podría modificar las propiedades de superficie de la partícula, de las que depende su estabilidad en suspensión en última instancia. Este punto ha sido obviado hasta el momento en los estudios de migración asociada a coloides, especialmente tratándose de contaminantes aniónicos.

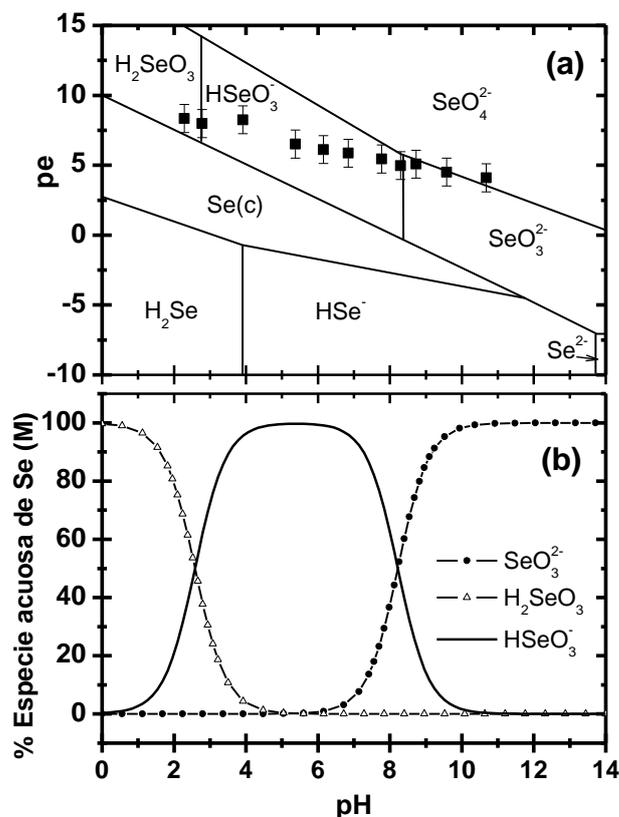
El efecto del contaminante adsorbido en la estabilidad podría compararse al de ligandos específicos que han sido estudiados en la literatura, y que pueden impartir o neutralizar la carga superficial. En relación a las nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, se ha estudiado el efecto de ligandos de distinta naturaleza: dispersantes orgánicos (Chibowski et al., 2007; Mudunkotuwa y

Grassian, 2010; Safaei-Naeini et al., 2012), materia orgánica (Domingos et al., 2008; Zhang et al., 2009b) o diversos cationes (Safaei-Naeini et al., 2012; Wiese y Healy, 1975; Zhang et al., 2009b). Sin embargo, no existen estudios previos del efecto de aniones inorgánicos en la estabilidad de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub>.

### IX.3 Especiación del selenio

**Tabla IX.1.** Reacciones y constantes de equilibrio del Se en disolución, utilizadas para los cálculos de especiación (Séby et al., 2001).

Estado de oxidación	Reacción	Log K
Se(IV)	$H_2SeO_3 \xrightleftharpoons{K_{a1}} HSeO_3^- + H^+$	-2.68
	$HSeO_3^- \xrightleftharpoons{K_{a2}} SeO_3^{2-} + H^+$	-8.54
Se(-II), Se(0), Se(VI)	$SeO_3^{2-} + 7 H^+ + 6 e^- \leftrightarrow HSe^-$	53.38
	$SeO_3^{2-} \leftrightarrow SeO_4^{2-} + 2 H^+ + 2 e^-$	-27.42
	$SeO_3^{2-} + 8 H^+ + 6 e^- \leftrightarrow H_2Se$	57.17
	$SeO_3^{2-} \leftrightarrow HSeO_4^- + H^+ + 2 e^-$	-25.69
	$SeO_3^{2-} + 6 H^+ + 6 e^- \leftrightarrow Se^{2-}$	39.38
	$SeO_3^{2-} + 6 H^+ + 4 e^- \leftrightarrow Se(c)$	61.06



**Figura IX.1.** Especiación de selenio a  $[Se] = 4.2 \cdot 10^{-10}$  M y fuerza iónica  $I = 0.1$  M en NaClO<sub>4</sub> en equilibrio con CO<sub>2</sub> atmosférico ( $10^{-3.5}$  atm): **(a)** Diagrama de predominancia en función de pe-pH junto con datos experimentales pH-pe; **(b)** Especiación de Se(IV) en disolución en función del pH.

Se ha analizado la especiación del Se en función de pH y pe en condiciones representativas de los estudios de adsorción ( $4.2 \times 10^{-10}$  M y fuerza iónica 0.1 en NaClO<sub>4</sub>). Para ello, se ha utilizado la base de datos estándar EQ3/6 (Wolery, 1992) incluyendo las reacciones y constantes para el selenio seleccionadas por Seby et al. (2001), y recogidas en la **Tabla IX.1**.

En todos los experimentos, se añadió una disolución de Se en estado de oxidación IV. Para analizar si ha habido cambio de estado de oxidación durante el experimento, en la **Figura IX.1a** se representa la especie predominante de Se en función de pH y pe simulada en ausencia de nanopartículas y en equilibrio con el CO<sub>2</sub> atmosférico ( $10^{-3.5}$  atm). En el diagrama, se superponen los valores experimentales medidos al final de los ensayos de adsorción.

Se observa que las especies de Se(IV) (H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>, HSeO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SeO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) predominan a los valores de pH-pe de los experimentos de adsorción hasta pH 9.5, a partir del cual el selenio podría encontrarse parcialmente oxidado como SeO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Para la modelización de la adsorción se considerará que el Se se ha mantenido en su estado de oxidación IV.

En la **Figura IX.1b** se representa la especiación de Se(IV) sin considerar las reacciones redox. La especie H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> predomina en solución a pH < 2.6, el anión HSeO<sub>3</sub><sup>-</sup> entre pH 2.6 y 8.2 y el anión SeO<sub>3</sub><sup>2-</sup> a pH > 8.2. Las especies aniónicas (HSeO<sub>3</sub><sup>-</sup> y SeO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) serán probablemente las involucradas en la adsorción de Se en TiO<sub>2</sub> en las condiciones experimentales consideradas en este estudio.

## IX.4 Descripción de los resultados experimentales de adsorción

Se llevaron a cabo tres tipos de experimentos de adsorción: cinética de adsorción, adsorción en función del pH e isotermas de adsorción, de acuerdo a las condiciones experimentales que se recogen en la **Tabla IX.2**.

**Tabla IX.2.** Condiciones en las ensayos de adsorción de Se(IV)

	Cinéticas	Ensayos de pH	Isotermas
<b>Nanopartículas</b>	TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>
<b>[Nanopartículas]</b>	5 g L <sup>-1</sup>	5 g L <sup>-1</sup>	5 g L <sup>-1</sup>
<b>V de suspensión</b>	20 mL	20 mL	20 mL
<b>pH</b>	5.5	Entre 2 y 11	6.8 y 8.4
<b>Ajuste del pH</b>	Tampón + NaOH ó HCl	Tampón + NaOH ó HCl	Tampón + NaOH ó HCl
<b>[Se] total</b>	$4.2 \times 10^{-10}$ M	$4.2 \times 10^{-10}$ y $4.9 \times 10^{-6}$ M	De $10^{-11}$ a $10^{-3}$ M
<b>Electrolito</b>	NaClO <sub>4</sub>	NaClO <sub>4</sub>	NaClO <sub>4</sub>
<b>Fuerza iónica</b>	0.1 M	0.01 y 0.1 M	0.01 y 0.1 M
<b>Tiempo de interacción</b>	De 8 horas a 7 días	3 días	3 días
<b>Centrifugación</b>	645000 g 30 min.	645000 g 30 min.	645000 g 30 min.

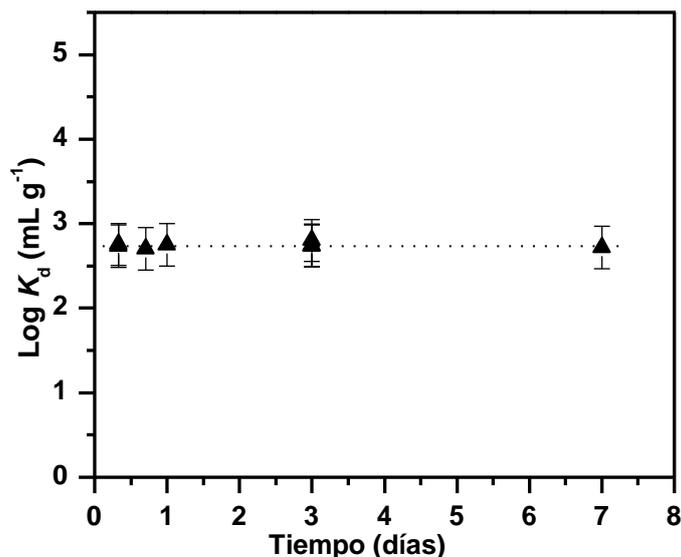


Figura IX.2 Cinética de adsorción de Se(IV) ( $\text{Log } K_d$ ) en nanopartículas de TiO<sub>2</sub>.

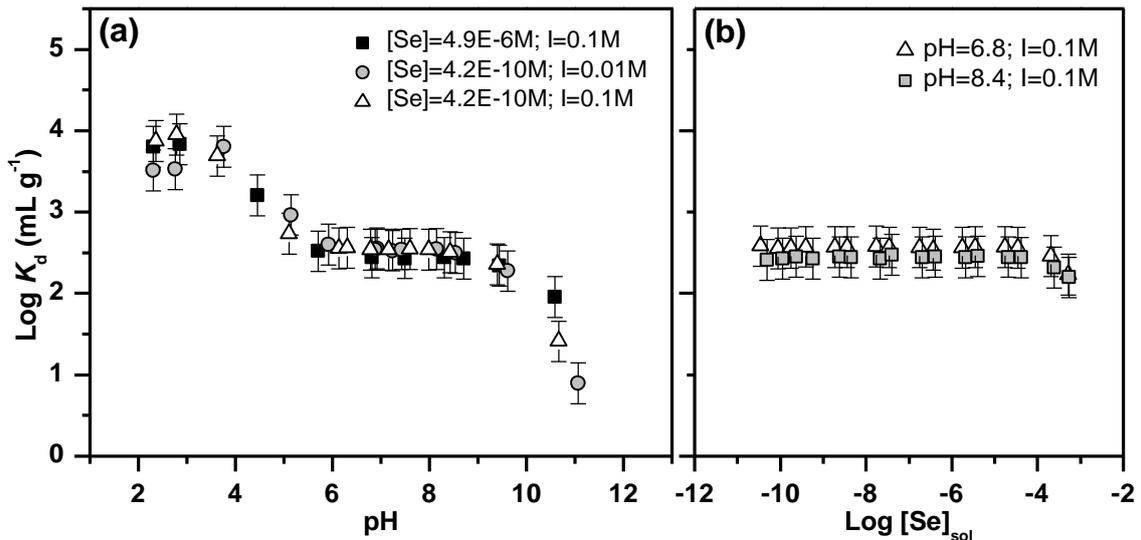
En la **Figura IX.2** se representa la adsorción de Se(IV) ( $\text{Log } K_d$ ) en función del tiempo de interacción. No se observaron diferencias significativas en los valores de los coeficientes de distribución,  $K_d$ , medidos a distintos tiempos ( $\text{Log } K_d = 2.73 \pm 0.25 \text{ mL g}^{-1}$ ). Esto indica que la adsorción de Se(IV) en las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> fue muy rápida, alcanzándose el equilibrio en menos de 8 horas de interacción. En estudios previos, se indica un tiempo de equilibrio de entre 5 minutos y 200 horas dependiendo del caso (Shi et al., 2009; Svecova et al., 2011; Zhang et al., 2009a).

Específicamente, para los experimentos de adsorción en las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> utilizadas en este estudio, se consideró que un tiempo de interacción de 3 días es suficiente para garantizar el equilibrio.

En la **Figura IX.3** se representan los resultados de adsorción de Se(IV) en TiO<sub>2</sub> ( $\text{Log } K_d$ ) (a) en función del pH y (b) en función del logaritmo de la concentración de Se en solución (isotermas).

Se observa (**Figura IX.3a**) que la adsorción es independiente de la fuerza iónica, pero altamente dependiente del pH. El valor de  $\text{Log } K_d$  aumenta a medida que el pH disminuye, lo que es una característica representativa de la adsorción de aniones, y que se corresponde con la tendencia observada en estudios previos de adsorción de Se(IV) en TiO<sub>2</sub> y en otros óxidos (Balistrieri y Chao, 1987; Missana et al., 2009b; Saeki et al., 1995) y arcillas (Bar-Yoseph y Meek, 1987; Missana et al., 2009a).

Las curvas de adsorción en función del pH presentan un máximo alrededor de pH 3, seguido por un fuerte descenso hasta pH 6. Entre pH 6 y 9, se observa un “plateau”, es decir, una zona en la que el  $K_d$  es constante. A pH mayor de 11, la adsorción de Se es prácticamente nula, como cabría esperar dado que, tanto la superficie de las partículas de TiO<sub>2</sub> como las especies de Se(IV) en solución están cargadas negativamente en estas condiciones.



**Figura IX.3.** Adsorción de Se(IV) ( $\text{Log}K_d$ ) en partículas de  $\text{TiO}_2$ : **(a)** en función del pH y **(b)** en función del logaritmo de la concentración de Se en solución (isotermas).

En anteriores estudios se observa una tendencia similar de adsorción de Se(IV) en  $\text{TiO}_2$  en función del pH, con un “plateau” en las curvas de adsorción entre aproximadamente pH 6 y pH 8 (Svecova et al., 2011) y entre pH 8 y pH 9 (Zhang et al., 2009a)

No se observaron diferencias entre las curvas de adsorción en función del pH (**Figura IX.3a**) a las dos concentraciones de Se estudiadas ( $4.2 \times 10^{-10}$  M y  $4.9 \times 10^{-6}$  M respectivamente), lo que indica que, en este intervalo de concentraciones, no se está produciendo la saturación de los sitios de adsorción y la adsorción es lineal con el incremento de la concentración.

Las isotermas (**Figura IX.3b**) a los dos pH estudiados (6.8 y 8.4) confirman que la adsorción es lineal hasta la saturación de los sitios de adsorción (12 mmoles de Se adsorbido por Kg de  $\text{TiO}_2$  en el punto de saturación).

## IX.5 Modelización de la adsorción de Se(IV) en partículas de $\text{TiO}_2$

### IX.5.1 Definición de los sitios de adsorción: densidad y reactividad

Para la modelización de la adsorción de Se(IV) en las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  se consideró el mecanismo de complejación superficial en los sitios  $\equiv\text{SOH}$  ( $\equiv\text{TiOH}$ ). La adsorción lineal observada en las isotermas indica que no es necesario considerar distintos sitios de adsorción para explicar la adsorción. Por tanto, se consideró una densidad total de sitios de  $2.62 \mu\text{eq}/\text{m}^2$ , de acuerdo con el valor determinado por Guo et al. (2009), correspondiente a un solo tipo de sitios de adsorción ( $\equiv\text{TiOH}$ ) para este óxido.

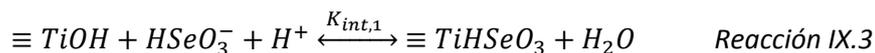
Las reacciones y constantes de acidez de los sitios  $\equiv\text{TiOH}$  utilizadas en el modelo son las siguientes (Stumm, 1987):



### IX.5.2 Definición de las reacciones de adsorción

Las especies que se consideran para las reacciones de adsorción son los aniones HSeO<sub>3</sub><sup>-</sup> y SeO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, tal como se describe en el **Apartado IX.3**.

Conceptualmente, la reacción de complejación de un anión con los sitios ≡TiOH puede implicar la formación de complejos de esfera interna y/o de esfera externa. Para cada una de las especies aniónicas de Se(IV) (HSeO<sub>3</sub><sup>-</sup> y SeO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), las reacciones de esfera interna (Reacciones IX.3 y 4) y de esfera externa (Reacciones IX.5 y 6) en los sitios ≡TiOH se escriben de la siguiente manera:



Numerosos estudios en la literatura indican que el Se(IV) se adsorbe principalmente a través de complejos de esfera interna (Barrow y Whelan, 1989; Martinez et al., 2006; Neal et al., 1987a, b; Zhang y Sparks, 1990). Sin embargo, estudios recientes indican que los complejos de esfera externa e interna podrían coexistir (Charlet et al., 2007; Peak, 2006; Su y Suarez, 2000; Svecova et al., 2011). Por lo tanto, ninguno de los dos mecanismos puede ser excluido *a priori*, únicamente en base a la literatura, para la modelización de la adsorción de Se(IV) en las nanopartículas de TiO<sub>2</sub>.

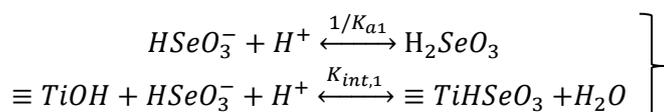
Se llevó a cabo una modelización preliminar considerando exclusivamente la formación de complejos de esfera interna. Sin embargo, el ajuste de los datos experimentales requirió la inclusión de complejos de esfera externa, siendo imprescindibles para explicar la adsorción a pH básico.

Por tanto, las cuatro reacciones de complejación descritas arriba se incluyen en el modelo desarrollado en este estudio.

### IX.5.3 Estimación de las constantes de las reacciones de adsorción

Las constantes de complejación correspondientes a las Reacciones IX.3-6 se estiman a partir de las constantes de acidez del Se(IV), aplicando la teoría de la “relación lineal de energía libre” RLEL.

El paralelismo existente entre las reacciones de acidez y las reacciones de complejación se puede observar en el siguiente ejemplo de par de reacciones:



La ecuación RLEL entre las constantes de acidez de aniones y las constantes de complejación superficial no ha sido determinada en óxidos de titanio. Sin embargo, sí se deter-

**Tabla IX.3** Estimación de las constantes de complejación de HSeO<sub>3</sub><sup>-</sup> y SeO<sub>3</sub><sup>2-</sup> en ≡TiOH aplicando las ecuaciones RLEL en óxido de hierro

<i>i</i>	Log <i>K<sub>a</sub><sub>i</sub></i>	Ecuación RLEL para FeOH (Dzombak y Morel, 1990)	Log <i>K<sub>ext/int,i</sub></i>	
			Calculado*	Ajustado**
1	-2.85	$LogK_{int,1} = 6.384 + 0.724 \times (-LogK_{a1})$	8.3	8.4
2	-4.43	$LogK_{int,2} = 6.384 + 0.724 \times (-LogK_{a2})$	12.6	12.0
1	-4.66	$LogK_{ext,1} = -0.485 + 0.668 \times (-LogK_{a1})$	1.3	1.5
2	-3.72	$LogK_{ext,2} = -0.485 + 0.668 \times (-LogK_{a2})$	5.2	4.0

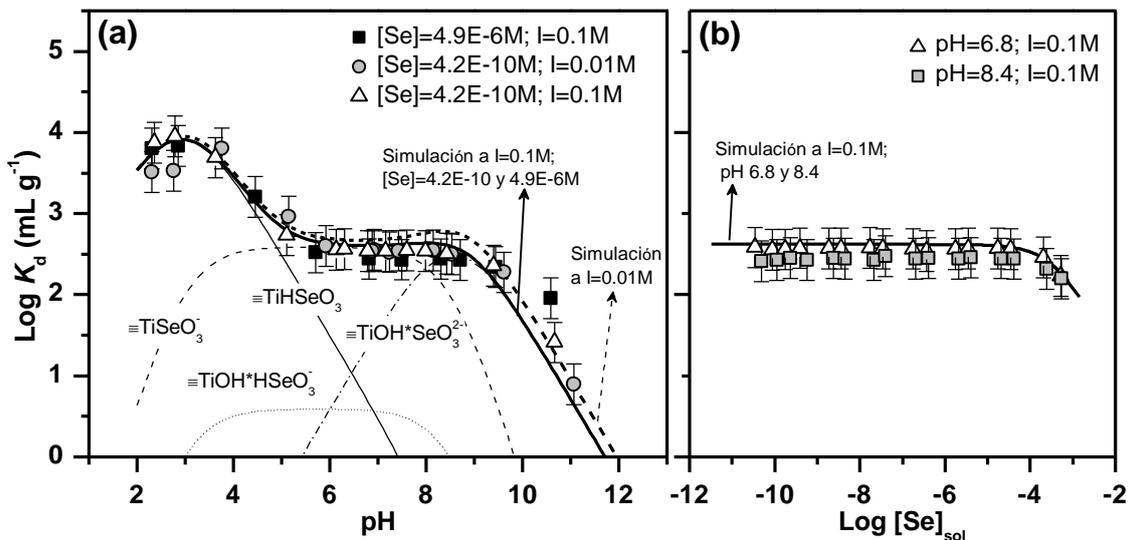
\*Valores calculados a través de ecuaciones RLEL, \*\*Valores obtenidos con el ajuste del modelo a los datos experimentales

minaron empíricamente en óxido de hierro (Dzombak y Morel, 1990): una ecuación RLEL para complejos de esfera externa y otra ecuación RLEL para complejos de esfera interna.

Estas ecuaciones RLEL en óxidos de hierro se han utilizado para estimar valores orientativos de las constantes de complejación en TiO<sub>2</sub>, a partir de los cuales iniciar el proceso de ajuste a los datos experimentales. En la **Tabla IX.3** se resume el modo de estimación de las constantes, los valores calculados y los ajustados. Los valores ajustados son los utilizados en el modelo.

#### IX.5.4 Implicaciones de los resultados de adsorción

La **Figura IX.4** muestra la simulación de la adsorción de Se (*LogK<sub>d</sub>*) de acuerdo con el modelo desarrollado, en función del pH (**Figura IX.4a**) y las isotermas de adsorción (**Figura IX.4b**). Además, en la **Figura IX.4a** se incluye la contribución de cada uno de los complejos formados (≡TiSeO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ≡TiHSeO<sub>3</sub>, ≡TiOH\*HSeO<sub>3</sub><sup>-</sup> y ≡TiOH\*SeO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) a la adsorción total de Se(IV).



**Figura IX.4.** Datos experimentales y simulación de la adsorción de Se(IV) en partículas de TiO<sub>2</sub> con el modelo desarrollado: **(a)** en función del pH y **(b)** en función del logaritmo de la concentración de Se en solución (isotermas). Los puntos corresponden a los datos experimentales y las líneas a los valores simulados. Las líneas marcadas como ≡TiSeO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ≡TiHSeO<sub>3</sub>, ≡TiOH\*HSeO<sub>3</sub><sup>-</sup> y ≡TiOH\*SeO<sub>3</sub><sup>2-</sup> corresponden a la simulación del LogK<sub>d</sub> relativo a cada complejo superficial (a fuerza iónica 0.1 M y [Se]<sub>total</sub> = 4.2×10<sup>-10</sup> M) con el modelo desarrollado.

Se observa que el modelo es capaz de explicar correctamente la adsorción de Se(IV) en el amplio intervalo de condiciones estudiadas.

De acuerdo con el modelo, la adsorción a pH menor de 5 se produce fundamentalmente por la formación de los complejos de esfera interna  $\equiv\text{TiHSeO}_3$ . Entre pH 5 y pH 8, la principal especie de adsorción es el complejo de esfera interna  $\equiv\text{TiSeO}_3^-$ . La adsorción de Se(IV) entre pH 8 y 12 puede ser explicada en su mayor parte por la formación del complejo de esfera externa  $\equiv\text{TiOH}^+\text{SeO}_3^{2-}$ . La contribución del complejo superficial de esfera externa  $\equiv\text{TiOH}^+\text{HSeO}_3^-$  es muy pequeña.

Los complejos de esfera interna implican enlaces más fuertes que los complejos de esfera externa. Por ello, en general, la adsorción de Se(IV) a pH básico será de carácter débil y más fácilmente reversible, ya que predominan los enlaces de esfera externa. Una adsorción fuerte e irreversible (en las condiciones y tiempo considerados) es un requisito imprescindible para que Se(IV) pueda migrar asociado a las nanopartículas.

El modelo desarrollado permite la estimación de la cantidad total de Se(IV) adsorbido en condiciones específicas, informando acerca del Se susceptible de migrar a través de las nanopartículas. Además, permite la estimación de la fracción de sitios  $\equiv\text{TiOH}$  ocupados por Se(IV) adsorbido, lo que será de gran utilidad a la hora de interpretar el efecto de la adsorción de Se en la carga superficial y la estabilidad de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, aspecto que es desarrollado en el siguiente apartado.

## IX.6 Efecto del Se adsorbido en la estabilidad de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub>

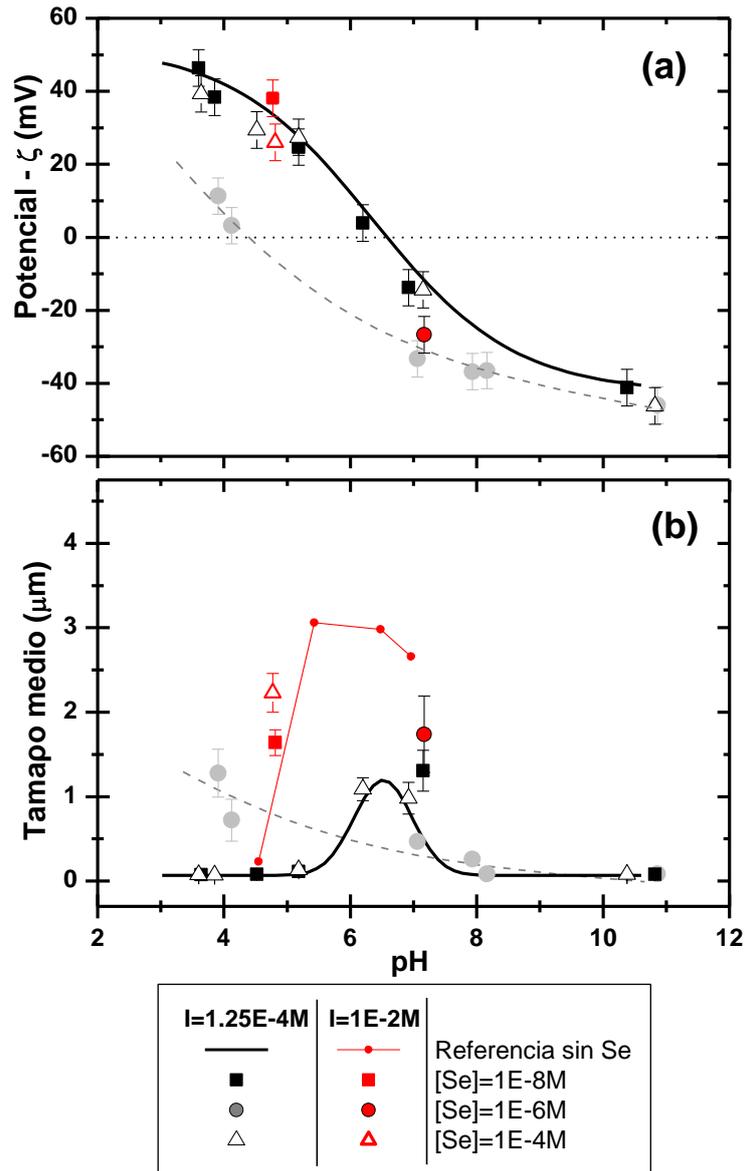
Se ha estudiado también el efecto de la adsorción de Se(IV) en el potencial- $\zeta$ , tamaño medio y la distribución de tamaños de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub>.

### IX.6.1 Efecto del Se en el potencial- $\zeta$ y el tamaño medio de la nanopartículas de TiO<sub>2</sub>

En la **Figura IX.5** se representa el potencial- $\zeta$  (**Figura IX.5a**) y el tamaño medio (**Figura IX.5b**) de las partículas de TiO<sub>2</sub>, previamente marcadas con Se(IV) a distintas concentraciones, en función del pH de la suspensión. En la **Figura IX.5** también se representan los valores de referencia de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> sin adsorción de Se (TiO<sub>2</sub>-SinSe).

Se observa (**Figura IX.5a**) que las concentraciones de Se(IV) de  $10^{-8}$  y  $10^{-6}$  M no modificaron significativamente el potencial- $\zeta$  de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> en condiciones de baja fuerza iónica ( $1.25 \times 10^{-4}$  M). Con estas concentraciones de Se total, a pH 4 (donde habría una adsorción muy elevada, **Figura IX.4**), se calcula que el Se ocupa el 0.02 y el 1.6 % de los sitios de adsorción ( $[\text{TiO}_2] = 50 \text{ mg L}^{-1}$ ), de acuerdo con el modelo desarrollado en el apartado anterior (**Apartado IX.5**). Este porcentaje de ocupación no fue lo suficientemente alto para producir cambios detectables en el potencial- $\zeta$  de las partículas de TiO<sub>2</sub>.

Sin embargo, con la concentración de Se total de  $10^{-4}$  M, se redujo significativamente el potencial- $\zeta$  y con ello el punto isoeléctrico (PIE) se desplazó a pH 4 (**Figura IX.5a**). En estas con-



**Figura IX.5.** Potencial- $\zeta$  (a) y tamaño medio (b) de las partículas de TiO<sub>2</sub> en función del pH a dos fuerzas iónicas (I) a distintas concentraciones de Se adsorbido (las líneas punteadas son sólo guía visual).

diciones ( $[Se]_{total} = 10^{-4} M$  y  $[TiO_2] = 50 mg L^{-1}$ ), se estima un porcentaje de ocupación del 66.4% de los sitios de adsorción a pH 4, según el modelo de adsorción (**Apartado IX.5**).

Estudios anteriores también indican que la adsorción de aniones en óxidos, como el fosfato en goetita (Tejedor-Tejedor and Anderson, 1986), el selenito en óxidos de Fe (Su and Suarez, 2000), o el borato (Su and Suarez, 1995) y el carbonato (Su and Suarez, 1997) en óxidos de Al y Fe, aportan carga negativa adicional a la superficie de las partículas, desplazando su punto isoeléctrico hacia pH más bajos.

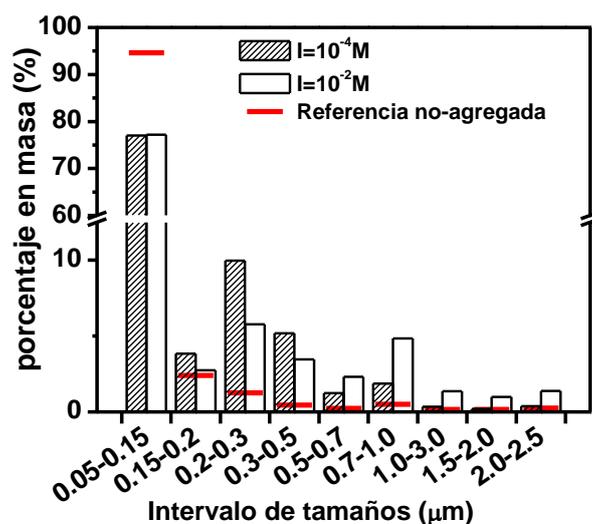
A pH mayor de 10, el potencial- $\zeta$  no varía con la adición de Se(IV) (**Figura IX.5a**) tal como se espera ya que la adsorción de Se en estas condiciones es muy baja (**Figura IX.4a**), con lo que no afectaría a las propiedades de superficie de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub>.

En cuanto a la fuerza iónica, no se observa un efecto significativo en el potencial- $\zeta$  del TiO<sub>2</sub> marcado con Se (**Figura IX.5a**). Este comportamiento es el que cabría esperar ya que la fuerza iónica tampoco afecta a la adsorción de Se(IV) (**Figura IX.4a**), ni al potencial- $\zeta$  de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> en sí mismas (**Capítulo VIII.3**).

En cuanto al tamaño medio de partícula, se observa (**Figura IX.5b**) que va aumentando a medida que el pH se acerca al PIE. La tendencia se corresponde con la observada en el potencial- $\zeta$ : mayor tamaño a medida que disminuyen el valor absoluto del potencial- $\zeta$  y las fuerzas de repulsión entre partículas. Las suspensiones de TiO<sub>2</sub> con una concentración total de Se de 10<sup>-8</sup> y 10<sup>-6</sup> M presentaron una agregación en función del pH similar a la agregación del TiO<sub>2</sub>-SinSe (**Figura IX.5b**). Con la concentración más alta de Se (10<sup>-4</sup> M), el tamaño medio de partícula aumenta a medida que el pH se aproxima a pH 4, valor al que el potencial- $\zeta$  es nulo.

### IX.6.2 Efecto del Se en la distribución de tamaños de la suspensión de TiO<sub>2</sub>

La **Figura IX.6** muestra la distribución de tamaños en porcentaje en masa de una suspensión de TiO<sub>2</sub> (36  $\mu\text{g L}^{-1}$ , pH 4.3) con adición de Se (concentración total de 10<sup>-5</sup> M) a dos fuerzas iónicas (10<sup>-1</sup> y 10<sup>-2</sup> M en NaClO<sub>4</sub>). La **Figura IX.6** también muestra como una línea continua, la distribución de referencia de una suspensión de TiO<sub>2</sub> a fuerza iónica 10<sup>-4</sup> M, que se considera no agregada (ver **Capítulo VIII**).



**Figura IX.6.** Distribución de tamaños partículas de TiO<sub>2</sub>+Se (pH=4.3) en función de la fuerza iónica con [Se]=10<sup>-5</sup>M.

Con una concentración de Se de 10<sup>-5</sup> M a pH 4.3, se estima que el Se ocupa el 19% del total de los sitios de adsorción en las partículas de TiO<sub>2</sub>, según el modelo de adsorción (**Apartado IX.5**). Este porcentaje de ocupación fue suficiente para producir cambios en la distribución de tamaños de la suspensión.

A las dos fuerzas iónicas estudiadas (10<sup>-2</sup> y 10<sup>-4</sup> M), las partículas de entre 0.05 y 0.15  $\mu\text{m}$  representan alrededor del 75% de la masa total de partículas (frente a un 90% en la muestra no-agregada). La masa de partículas de entre 0.2 y 0.3  $\mu\text{m}$  a fuerza iónica de 10<sup>-4</sup> M

aumentaron con la adición de Se en un 10% aproximadamente respecto a la muestra no-agregada.

Estos datos indican que el Se adsorbido a este nivel de ocupación de los sitios de adsorción induce la agregación de las partículas de TiO<sub>2</sub> a pH 4.3 y baja fuerza iónica (10<sup>-4</sup> M), ya que no se observó agregación en ausencia de Se en estas condiciones (**Figura VIII.1b y Figura VIII.4a**). A mayor fuerza iónica (10<sup>-2</sup> M), el Se adsorbido incrementa aún más la agregación de las partículas en una distribución de tamaños multimodal, presentando el 6% de la masa de partículas agregadas entre 0.7 y 1 µm y el 5% entre 0.7 y 1 µm.

## IX.7 Resumen y conclusiones

El análisis experimental de la adsorción de Se(IV) en nanopartículas de TiO<sub>2</sub> indicó que el proceso es relativamente rápido (horas), independiente de la fuerza iónica y altamente dependiente del pH. La adsorción disminuye a medida que aumenta el pH, hasta que se vuelve prácticamente nula a partir de pH 11.

La modelización de la adsorción sugiere que el Se(IV) se adsorbe por complejación superficial de las especies aniónicas HSeO<sub>3</sub><sup>-</sup> y SeO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, principalmente a través de complejos de esfera interna. Se han estimado las constantes de complejación de las correspondientes reacciones de adsorción. La aplicación del modelo puede informar acerca del Se adsorbido en TiO<sub>2</sub> en distintas condiciones, así como del tipo de complejo predominante.

Se ha evidenciado que el Se adsorbido puede tener un efecto significativo en el potencial-ζ, el tamaño medio y la distribución de tamaños de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub>. El Se(IV) adsorbido, a alta ocupación superficial, proporciona carga negativa extra a la superficie, desplazando con ello el punto isoeléctrico (PIE) del TiO<sub>2</sub> a un pH menor (en torno a 4). Por ello, la adsorción de Se(IV) promueve la agregación a pH ácido. A pesar de la agregación, el análisis de la distribución de tamaños indica que todavía un alto porcentaje de partículas permanece con tamaños menores a 0.3 µm, que serán susceptibles a la migración en el medio.

Todo ello tiene implicaciones significativas en el papel de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> como vehículo de Se(IV). Por un lado, las condiciones de pH ácido posibilitan la alta adsorción de Se(IV). Una vez que el Se se adsorbe, parte de las partículas de TiO<sub>2</sub> quedarán inactivadas para la migración ya que el Se adsorbido promueve su agregación. Aun así, todavía un porcentaje considerable de partículas de TiO<sub>2</sub> permanecerán desagregadas y estables en suspensión pudiendo actuar como vehículo del Se adsorbido.

## IX.8 Referencias

- Balistrieri, L.S. y Chao, T.T., 1987. Selenium adsorption by goethite. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 51, 1145-1151.
- Bar-Yoseph, B. y Meek, D., 1987. Selenium sorption by kaolinite and montmorillonite. *Soil Sci.* 144, 11-19.

- Barrow, N.J. y Whelan, B.R., 1989. Testing a mechanistic model. 7. The effects of pH and of electrolyte on the reaction of selenite and selenate with a soil. *J. Soil Sci.* 40, 17-28.
- Charlet, L., Scheinost, A.C., Tournassat, C., Greneche, J.M., Gehin, A., Fernandez-Martinez, A., Coudert, S., Tisserand, D. y Brendle, J., 2007. Electron transfer at the mineral/water interface: Selenium reduction by ferrous iron sorbed on clay. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 5731-5749.
- Chibowski, E., Holysz, L., Terpilowski, K. y Wiacek, A.E., 2007. Influence of ionic surfactants and lecithin on stability of titanium dioxide in aqueous electrolyte solution. *Croat. Chem. Acta* 80, 395-403.
- Degueldre, C., Triay, I., Kim, J.I., Vilks, P., Laaksoharju, M. y Miekeley, N., 2000. Groundwater colloid properties: a global approach. *Appl. Geochem.* 15, 1043-1051.
- Domingos, R.F., Peyrot, C. y Wilkinson, K.J., 2008. Aggregation of titanium dioxide nanoparticles: role of calcium and phosphate. *Environ. Chem.* 7, 61-66.
- Dzombak, D.A. y Morel, F., 1990. *Surface complexation modeling: hydrous ferric oxide*, Wiley-Interscience.
- Guo, Z., Wang, S., Shi, K. y Wu, W., 2009. Experimental and modeling studies of Eu(III) sorption on TiO<sub>2</sub>. *Radiochim. Acta* 97, 283-289.
- Martinez, M., Gimenez, J., de Pablo, J., Rovira, M. y Duro, L., 2006. Sorption of selenium(IV) and selenium(VI) onto magnetite. *Appl. Surf. Sci.* 252, 3767-3773.
- Missana, T., Alonso, U. y García-Gutiérrez, M., 2009a. Experimental study and modelling of selenite sorption onto illite and smectite clays. *J. Colloid Interface Sci.* 334, 132-138.
- Missana, T., Alonso, U., Scheinost, A.C., Granizo, N. y García-Gutiérrez, M., 2009b. Selenite retention by nanocrystalline magnetite: Role of adsorption, reduction and dissolution/co-precipitation processes. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 6205-6217.
- Moosa Hasany, S., Shamsi, A.M. y Rauf, M.A., 1997. Sorption of selenium at micromolar levels onto hydrous titanium oxide from aqueous solutions using radiotracer technique. *Applied Radiation and Isotopes* 48, 595-600.
- Mudunkotuwa, I.A. y Grassian, V.H., 2010. Citric Acid Adsorption on TiO<sub>2</sub> Nanoparticles in Aqueous Suspensions at Acidic and Circumneutral pH: Surface Coverage, Surface Speciation, and Its Impact on Nanoparticle-Nanoparticle Interactions. *J. Am. Chem. Soc.* 132, 14986-14994.
- Neal, R.H., Sposito, G., Holtzclaw, K.M. y Traina, S.J., 1987a. Selenite adsorption on alluvial soils .1. Soil composition and pH effects. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 51, 1161-1165.
- Neal, R.H., Sposito, G., Holtzclaw, K.M. y Traina, S.J., 1987b. Selenite adsorption on alluvial soils. 2. Solution composition effects. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 51, 1165-1169.
- Peak, D., 2006. Adsorption mechanisms of selenium oxyanions at the aluminum oxide/water interface. *J. Colloid Interface Sci.* 303, 337-345.
- Saeki, K., Matsumoto, S. y Tatsukawa, R., 1995. Selenite adsorption by manganese oxides. *Soil Sci.* 160, 265-272.
- Safaei-Naeini, Y., Aminzare, M., Golestani-Fard, F., Khorasanizadeh, F. y Salahi, E., 2012. Suspension stability of titania nanoparticles studied by UV-VIS spectroscopy method. *Iran. J. Mater. Sci. Eng.* 9, 62-68.
- Séby, F., Potin-Gautier, M., Giffaut, E., Borge, G. y Donard, O.F.X., 2001. A critical review of thermodynamic data for selenium species at 25°C. *Chem. Geol.* 171, 173-194.

- Shi, K., Wang, X., Guo, Z., Wang, S. y Wu, W., 2009. Se(IV) sorption on TiO<sub>2</sub>: Sorption kinetics and surface complexation modeling. *Colloids Surf., A* 349, 90-95.
- Stumm, W., 1987. *Aquatic Surface Chemistry: Chemical Processes at the Particle–Water Interface*, John Wiley and Sons.
- Su, C.M. y Suarez, D.L., 2000. Selenate and selenite sorption on iron oxides: An infrared and electrophoretic study. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 64, 101-111.
- Svecova, L., Dossot, M., Cremel, S., Simonnot, M.O., Sardin, M., Humbert, B., Den Auwer, C. y Michot, L.J., 2011. Sorption of selenium oxyanions on TiO(2) (rutile) studied by batch or column experiments and spectroscopic methods. *J. Hazard. Mater.* 189, 764-772.
- Wiese, G.R. y Healy, T.W., 1975. Coagulation and electrokinetic behavior of TiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> colloidal dispersions. *J. Colloid Interface Sci.* 51, 427-433.
- Wolery, T.J., 1992. EQ3/6, A Software Package for Geochemical Modeling of Aqueous Systems. UCRL-MA-110662 PT I. Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL), Livermore.
- Zhang, L., Liu, N., Yang, L. y Lin, Q., 2009a. Sorption behavior of nano-TiO<sub>2</sub> for the removal of selenium ions from aqueous solution. *J. Hazard. Mater.* 170, 1197-1203.
- Zhang, P.C. y Sparks, D.L., 1990. Kinetics of selenate and selenite adsorption desorption at the goethite water interface. *Environ. Sci. Technol.* 24, 1848-1856.
- Zhang, Y., Chen, Y., Westerhoff, P. y Crittenden, J., 2009b. Impact of natural organic matter and divalent cations on the stability of aqueous nanoparticles. *Water Res.* 43, 4249-4257.



**Conclusiones**



## X. Conclusiones

Se ha analizado la estabilidad de los coloides de illita y de  $\text{TiO}_2$  a través del estudio de su carga, tamaño medio y cinética de agregación en función del pH y la fuerza iónica del medio. Además se ha determinado la distribución de tamaños de las suspensiones bajo distintas condiciones. Se ha estudiado por primera vez la desagregación de los coloides de illita y montmorillonita por efecto de la disminución de la fuerza iónica.

Se ha estudiado experimentalmente la adsorción de Cs en coloides de illita y caolinita en un intervalo muy amplio de condiciones del medio: distintos cationes de intercambio (Ca, K, Na) y distinta composición y concentración del electrolito. Esto ha permitido evidenciar aspectos del comportamiento de adsorción Cs en illita y caolinita que no se habían explicado aún en la literatura. También se ha estudiado experimentalmente la adsorción de Cs en suspensiones arcillosas mixtas (illita, caolinita y montmorillonita), lo que ha permitido analizar la contribución de cada arcilla a la adsorción de Cs.

También se ha realizado el estudio experimental de la adsorción de Ga en coloides de illita y montmorillonita, de la que apenas existen datos en la literatura. Los resultados obtenidos en distintas condiciones de pH y fuerza iónica han permitido identificar los posibles mecanismos de adsorción involucrados.

Se ha determinado la adsorción de  $\text{Np(V)}$  a través del intercambio catiónico en coloides de montmorillonita a diferentes fuerzas iónicas y frente a los cuatro cationes de intercambio principales: Na, K, Ca y Mg. Esto ha permitido comprender la diferencia entre el intercambio de  $\text{Np(V)}$  con cationes monovalentes y divalentes.

Se ha estudiado experimentalmente la adsorción de  $\text{Se(IV)}$  en las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  en un amplio intervalo de concentración de Se, pH y fuerza iónica. También se ha evaluado el efecto que esta adsorción tiene en la estabilidad de las nanopartículas  $\text{TiO}_2$ .

Los resultados obtenidos de los estudios de adsorción junto con la información obtenida de la literatura, han permitido desarrollar modelos de adsorción en cada uno de los sistemas estudiados contaminante-coloide. Los modelos desarrollados de Cs en las arcillas y de  $\text{Np(V)}$  en montmorillonita se basan en el mecanismo de intercambio catiónico. El modelo de adsorción de  $\text{Se(IV)}$  en las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  se basa en la complejación superficial. Para el modelo de adsorción de Ga en illita y montmorillonita ha sido necesario considerar ambos mecanismos: complejación superficial + intercambio catiónico.

Los modelos que han sido desarrollados, aplicados a través de los códigos geoquímicos computacionales, permiten estimar la cantidad total de contaminante adsorbido en los coloides en condiciones específicas, informando acerca de la cantidad susceptible de migrar a través de los mismos. Además, permiten conocer la especiación del contaminante en las superficies coloidales en dichas condiciones específicas, asumiendo las reacciones de adsorción en las que se basan los modelos.

Las principales conclusiones obtenidas en este trabajo se resumen en los siguientes puntos:

▪ La estabilidad de los coloides de illita disminuye con el aumento de la fuerza iónica, siendo la concentración crítica de electrolito (a partir de la que se produce agregación) menor a medida que disminuye el pH. Esto se debe a la protonación de los sitios  $\equiv\text{SOH}$  de borde que pueden interaccionar con las superficies planares negativas, promoviendo la agregación.

▪ La desagregación de los coloides de illita y montmorillonita es gradual con la disminución de la fuerza iónica. La desagregación es completa y rápida (horas) cuando el descenso de la fuerza iónica es considerable (ej.  $10^{-1} \rightarrow 10^{-4}\text{M}$ ) mientras que la desagregación completa con descensos más pequeños requeriría más tiempo (ej.  $10^{-1} \rightarrow 10^{-2}\text{M}$ ).

▪ Las condiciones de alta fuerza iónica ( $>10^{-2}\text{M}$ ) y pH muy ácido ( $<3$ ) favorecen la agregación de coloides de illita dificultando su migración pero incluso en condiciones muy favorables para la agregación, un considerable porcentaje de la masa de arcilla puede permanecer en tamaño coloidal, por lo que podría actuar como vehículo de contaminantes adsorbidos en su superficie.

▪ La capacidad de adsorción de Cs de los coloides de illita aumenta de  $225 \text{ meq Kg}^{-1}$  hasta  $900 \text{ meq Kg}^{-1}$  en determinadas condiciones que favorecen la exposición de los sitios de intercambio de la illita. Los cationes  $\text{Ca}^{2+}$  contribuirían a la expansión parcial de las interláminas, aumentando los sitios accesibles. Por el contrario, los cationes alcalinos ( $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$ ) inducirían el colapso de la illita cuando se encuentran en concentración suficiente.

▪ La modelización de la adsorción de Cs en illita en el amplio intervalo de condiciones consideradas requirió la consideración del fenómeno de expansión/colapso. Los coeficientes de selectividad se calcularon de acuerdo con ello, en cada uno de los sistemas estudiados.

▪ La adsorción de Cs en caolinita es similar con los distintos cationes de intercambio (Ca, Na y K) y prácticamente lineal en función de la concentración de Cs en la solución. La disminución de la fuerza iónica tiene menor efecto del que cabría esperar en un intercambio catiónico puro, por lo probablemente estén interviniendo otros mecanismos de retención.

▪ Se ha desarrollado un modelo simplificado de adsorción de Cs en caolinita-Na que considera la existencia de dos sitios de intercambio, para los que se han calculado correspondientes coeficientes de selectividad.

▪ La aplicación conjunta de los modelos independientes en illita, montmorillonita FEBEX y caolinita es capaz de predecir la adsorción de Cs en el sistema mixto. La caolinita contribuye en menor medida a la adsorción de Cs que la illita y la montmorillonita. La illita domina a concentraciones menores de Cs debido a la abundancia de sitios de intercambio altamente selectivos mientras que la montmorillonita FEBEX pasa a dominar la adsorción a altas concentraciones de Cs debido a su alta CIC.

▪ La adsorción de Ga en coloides de illita y montmorillonita FEBEX aumenta en condiciones de pH ligeramente ácido (en torno a 5) y baja fuerza iónica. Sin embargo, también se produce una adsorción considerable entre pH 3 y pH 11 independientemente de la fuerza iónica del medio.

▪ De acuerdo con el modelo desarrollado de adsorción de Ga en illita y montmorillonita FEBEX, son tres las reacciones principales: el intercambio de  $\text{Ga}^{3+}$  en condiciones de pH muy

ácido, la complejación de  $\text{Ga}(\text{OH})_4^-$  en los “sitios débiles” (entre pH 5.2-7.9) y la complejación de  $\text{Ga}(\text{OH})_3$  en los “sitios fuertes” en condiciones básicas (pH>7.9).

- La adsorción de Np(V) en montmorillonita SWy-2 a través del intercambio catiónico es muy baja. Se estimaron los coeficientes de selectividad de Np(V) respecto a cada uno de los cationes mayoritarios Na, K, Ca y Mg. Se considera que los cationes divalentes dificultan en mayor medida el intercambio de Np(V) en la montmorillonita.

- En lo relativo a la estabilidad de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , las condiciones de alta fuerza iónica y pH cercano a 6.5 (punto de carga cero) dificultarían la migración de las partículas de  $\text{TiO}_2$  favoreciendo su agregación. Sin embargo, su migración no estaría del todo impedida ya que un alto porcentaje de partículas permanecen aún desagregadas con un tamaño en la escala nano-métrica.

- La adsorción de Se(IV) en nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  (favorece con el descenso del pH) ha sido modelizada a través de las reacciones de complejación de las especies aniónicas  $\text{HSeO}_3^-$  y  $\text{SeO}_3^{2-}$ .

- El Se adsorbido puede tener un efecto significativo en la estabilidad de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ : proporciona carga negativa extra a la superficie y desplaza el punto isoeléctrico del  $\text{TiO}_2$  a un pH menor, promoviendo la agregación a pH ácido.



Los trabajos y resultados que se presentan en esta tesis se recogen parcialmente en las siguientes publicaciones:

- Degueldre C, Benedicto A. Colloid generation during water flow transients. *Appl. Geochem.* 2012, 27(6): 1220-1225.
- Benedicto A, Missana T, Degueldre C. Predictions of TiO<sub>2</sub>-driven migration of Se(IV) based on an integrated study of TiO<sub>2</sub> colloid stability and Se(IV) surface adsorption. *Sci. Total Environ.* 2013, 449: 214-222.
- Missana T, Benedicto A, Garcia-Gutierrez M, Alonso U. Modeling of cesium retention onto Na-, K- and Ca-smectite: effects of ionic strength, exchange and competing cations on selectivity coefficients determination. En revisión en *Geochim. Cosmochim. Acta*.
- Benedicto A, Degueldre C, Missana T. Gallium adsorption on montmorillonite and illite colloids: experimental study and modeling by ionic exchange and surface complexation. En revisión en *Appl. Geochem.*
- Benedicto A, Begg J, Zhao P, Kersting A B, Missana T, Zavarin M. Implication of montmorillonite ionic exchange on the migration-retention of Np(V) in the environment: The influence of major cation water composition. Enviado a *J. Contam. Hydrol.*
- Benedicto A, Missana T. Effects of Na, Ca and K on caesium sorption capacity of illite colloids. Para enviar a *Radiochimica Acta*.

Madrid 2013

