

03083
1
29

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
COLEGIO DE CIENCIAS Y HUMANIDADES
UNIDAD ACADÉMICA DE LOS CICLOS PROFESIONAL Y DE POSGRADO
ESPECIALIZACION, MAESTRIA Y DOCTORADO EN CIENCIAS DEL MAR
INSTITUTO DE CIENCIAS DEL MAR Y LIMNOLOGIA

"ADSORCION DE COBALTO EN SEDIMENTOS MARINOS:
EVALUACION EXPERIMENTAL Y SIMULACION NUMERICA"

TESIS
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS DEL MAR
(ESPECIALIDAD OCEANOGRAFIA QUIMICA)

P R E S E N T A
ANNE MARGRETHE HANSEN HANSEN

ABRIL, 1989

REGISTRACION
FALLA 15 OR GEN



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Tabla de contenido

1 RESUMEN	1
2 INTRODUCCION	2
2.1 Perspectiva e importancia del estudio	2
2.2 Objetivos	3
2.3 Hipótesis	3
2.4 Organización	4
3 ANTECEDENTES	5
3.1 Metales traza en el ambiente acuático	5
3.2 La química de cobalto	9
3.3 Especiación de cobalto en agua de mar	12
3.4 Sedimentos marinos como adsorbentes	14
3.4.1 Mineralogía	14
3.4.2 Características de las superficies de sedimentos	15
3.5 Reacciones de adsorción	18
3.6 Modelos de adsorción	18
3.7 Modelos de coordinación superficial	21
3.8 Modelo de Tres Capas	22
3.9 El cálculo de las propiedades de la doble capa eléctrica	24
3.10 Velocidad de adsorción	27
4 AREA DE ESTUDIO	29
4.1 Obtención de las muestras	30
5 METODOLOGIA EXPERIMENTAL	32
5.1 Caracterización física de los sedimentos marinos	32
5.1.1 Area superficial	32
5.1.1.1 Método EGME	32
5.1.1.2 Método BET	33
5.1.2 Morfología de las partículas	33
5.1.3 Granulometría	33
5.2 Caracterización química de los sedimentos marinos ..	33
5.2.1 Mineralogía	33
5.2.2 Estimación de la densidad de sitios superficiales	34
5.2.3 Contenido de carbono orgánico	34
5.2.4 Análisis elemental	35
5.3 Método de dilución isotópica	35
5.4 Estudio de reversibilidad	36
5.5 Experimentos de titulación	37
5.6 Cálculos con el Modelo de Tres Capas, TLM	38
5.7 Cálculos con el modelo cinético de dos fases	41
6 RESULTADOS Y DISCUSION	45
6.1 Caracterización física y química de los sedimentos marinos	45

6.2 Experimentos de adsorción en función del tiempo	49
6.3 Modelo cinético de dos fases	57
6.4 Resultados de los experimentos de desadsorción	64
6.5 Simulación con el Modelo de Tres Capas, TLM	69
6.6 Estimación de error	73
6.7 Cálculos de los coeficientes de distribución, K_d ...	76
6.8 Discusión de los resultados obtenidos	80
7 CONCLUSIONES	84
7.1 Conclusiones	84
7.2 Aplicación al sitio Laguna Verde	85
7.3 Sugerencias para futuros trabajos	85
8 BIBLIOGRAFIA	87
9 APENDICE	96

Lista de figuras

Figura 3.1. Especiación de cobalto en agua de mar	13
Figura 3.2. Diagrama logC-pH para Co(II) en agua de mar ..	13
Figura 3.3. Representación esquemática del Modelo de Tres Capas (TLM)	23
Figura 4.1. Mapa del área de estudio con estaciones de muestreo	31
Figura 6.1a. Cuarzo. Sed.L.V.1	47
Figura 6.1b. Cuarzo. Sed.L.V.1	47
Figura 6.2a. Calcita. Sed.L.V.1	47
Figura 6.2b. Calcita. Sed.L.V.2	47
Figura 6.2c. Calcita. Sed.L.V.2	47
Figura 6.3. Extrapolación de los datos de titulación para obtener log K_{a2} , Sed. L.V.1	48
Figura 6.4. Extrapolación de los datos de titulación para obtener log K_{Na} , Sed. L.V. 1	49
Figura 6.5. Incorporación de Co(II) por Sed. L.V. 1 en agua de mar	50
Figura 6.6. Incorporación de Co(II) por Sed. L.V. 1 sin calcita en agua de mar	50
Figura 6.7. Incorporación de Co(II) por Sed. L.V. 2 en agua de mar	51
Figura 6.8. Incorporación de Co(II) en Seds. L.V. 1 y L.V. 1 sin CaCO ₃ en agua de mar	52
Figura 6.9. Adsorción de Co(II) en Sed. L.V. 1 sin CaCO ₃ en diferentes medios	53
Figura 6.10. Adsorción de Co(II) en Sed. L.V. 1 en diluciones de agua de mar	54
Figura 6.11. Adsorción de Co(II) en Sed. L.V. 1 sin CaCO ₃ en diluciones de agua de mar	55
Figura 6.12. Adsorción de Co(II) en Sed. L.V. 1, variable [Mg ²⁺]	56
Figura 6.13. Adsorción de Co(II) en Sed. L.V. 2, variable [Mg ²⁺]	56
Figura 6.14. Adsorción de Co(II) en Sed. L.V.1 en NaCl, pCo=5	57
Figura 6.15. Adsorción de Co(II) en Sed. L.V.1 en NaCl, pCo=6	58
Figura 6.16. Adsorción de Co(II) en Sed. L.V.1 sin calcita en NaCl, pCo=6	59
Figura 6.17. Adsorción de Co(II) en Sed. L.V.2 en NaCl, pCo=5	60
Figura 6.18. Adsorción de Co(II) en Sed. L.V.2 en NaCl, pCo=6	61
Figura 6.19. Desadsorción de Co(II) en Sed. L.V. 1 en presencia de Mg ²⁺	65
Figura 6.20. Desadsorción de Co(II) en Sed. L.V. 1 sin calcita en presencia de Mg ²⁺	66
Figura 6.21. Desadsorción de Co(II) en Sed. L.V. 1 en agua de mar	66

Figura 6.22. Desadsorción de Co(II) en Sed. L.V. 1 sin calcita en agua de mar	67
Figura 6.23. Desadsorción de Co(II) en Sed. L.V. 2 en presencia de Mg ²⁺	68
Figura 6.24. Desadsorción de Co(II) en Sed. L.V. 2 en agua de mar	68
Figura 6.25. Adsorción de Co(II) en Sed. L.V. 1 sin CaCO ₃ , variable pH	70
Figura 6.26. Adsorción de Co(II) en Sed. L.V. 2 sin CaCO ₃ , variable pH	70
Figura 6.27. Adsorción de Co(II) en Sed. L.V. 1. Simulación con SIGMA	72
Figura 6.28. Adsorción de Co(II) en Sed. L.V. 2. Simulación con SIGMA	72
Figura 6.29. Adsorción de Co(II) como función de pH, variable SOH, Sed. L.V. 1	74
Figura 6.30. Adsorción de Co(II) como función de pH, variable SOH, Sed. L.V. 2	74
Figura 6.31. Adsorción de Co(II) como función de pH, variable log K, Sed. L.V. 1	75
Figura 6.32. Adsorción de Co(II) como función de pH, variable log K, Sed. L.V. 2	75
Figura 6.33. Log K _d versus pCT = -log [C _{tot}] para Sed. L.V.1	76
Figura 6.34. Log K _d versus pCl, diferentes concentraciones de carbonatos totales	77
Figura 6.35. Log K _d (mol/mol) versus pSOH a diferentes pH	78
Figura 6.36. Log K _d (ml/g) versus pSOH a diferentes pH ...	78
Figura 6.37. Log K _d versus pSOH, diferentes concentraciones de carbonatos totales pH=8	79

Lista de tablas

Tabla 3.1. Clasificación de los ácidos de Lewis	7
Tabla 3.2. Clasificación de las bases	8
Tabla 3.3. Radionúclidos de $t_{1/2}$ larga, que se liberan de las centrales nucleoeeléctricas	10
Tabla 3.4. Productos de hidrólisis de Co^{2+}	11
Tabla 3.5. Complejos solubles de Co^{2+}	11
Tabla*3.6. Productos de solubilidad de Co^{2+}	12
Tabla 3.7. PZC e IEP de algunos minerales comunes del ambiente acuático	17
Tabla 5.1. Reacciones superficiales consideradas en los cálculos del TLM	38
Tabla 5.2. Coeficientes de actividad para algunos iones en agua de mar	40
Tabla 6.1. Características físicas y químicas de los sedimentos marinos	46
Tabla 6.2. Coeficientes de transferencia de masas-adsorción. Sed. L.V. 1	62
Tabla 6.3. Coeficientes de transferencia de masas-adsorción. Sed. L.V. 1 sin calcita	62
Tabla 6.4. Coeficientes de transferencia de masas-adsorción. Sed. L.V. 2	63
Tabla 6.5. Coeficientes de transferencia de masas externa e interna. Sed. L.V.1 sin calcita	63
Tabla 6.6. Coeficientes de transferencia de masas externa e interna. Sed. L.V.1 y 2	64
Tabla 6.7. Constantes de las reacciones superficiales de los sedimentos marinos	70
Tabla A.1. Adsorción de $Co(II)$, Sed. L.V. 1 y 2, $pCo=6$...	96
Tabla A.2. Adsorción de $Co(II)$, Sed. L.V. 1 y 2, $pCo=5$...	98
Tabla A.3. Adsorción de $Co(II)$, en Sed. L.V. 1 sin calcita	100
Tabla A.4. Adsorción de $Co(II)$, Sed. L.V. 1 y 2 en agua de mar	101
Tabla A.5. Adsorción de $Co(II)$, Sed. L.V. 1 sin calcita, agua de mar	103
Tabla A.6. Adsorción de $Co(II)$, Sed. L.V.1 sin calcita, diluciones de agua de mar	104
Tabla A.7. Adsorción de $Co(II)$, variable $[Mg^{2+}]$. Sed. L.V. 1 y L.V. 2	106
Tabla A.8. Adsorción de $Co(II)$, variable $[Mg^{2+}]$, Sed. L.V. 1 sin calcita	108
Tabla A.9. Adsorción de $Co(II)$ en Sed. L.V.1, diluciones de agua de mar	109
Tabla A.10. Adsorción de $Co(II)$ en Sed. L.V.2, diluciones de agua de mar	111
Tabla A.11. Adsorción de $Co(II)$ en Sed. L.V. 1 sin calcita, diferentes media	113
Tabla A.12. Adsorción de $Co(II)$ en Sed. L.V.1 y L.V.2, diferentes media	115

Tabla A.13. Adsorción de Co(II) en calcita, variable [Mg ²⁺]	117
Tabla A.14. Adsorción de Co(II) en calcita, diferentes media	118
Tabla A.15. Adsorción de Co(II) en calcita, diluciones de agua de mar	119
Tabla A.16. Estudio de reversibilidad	120
Tabla A.17. Titulación potenciométrica de Sed. L.V. 1 en NaCl	122
Tabla A.18. Titulación potenciométrica de Sed. L.V. 1 en MgCl ₂	124
Tabla A.19. Titulación potenciométrica de Sed., L.V. 2 en NaCl	126
Tabla A.20. Titulación potenciométrica de Sed. L.V. 2 en MgCl ₂	128
Tabla A.21. Adsorción como función de pH	130

1 RESUMEN

La presente investigación consiste en el desarrollo de una evaluación experimental detallada de las características de adsorción del cobalto, cuyo isótopo radiactivo, cobalto-60, es un producto de activación que se descarga en el efluente líquido de centrales nucleoelectricas. El trabajo experimental incluye tanto estudios de cinética de adsorción, como estudios de equilibrio. El principal objetivo es, conocer cómo actúan los factores que controlan la repartición del radionúclido entre el sedimento y el agua. Con este fin se determinaron las características físicas y químicas de sedimentos marinos provenientes de la playa y la plataforma continental del sitio de la Central Nucleoelectrica Laguna Verde, Veracruz. Se evaluó la partición de cobalto (II) en dos muestras de sedimento bajo diferentes condiciones experimentales, incluyendo fuerza iónica, composición electrolítica, pH, concentración de sitios superficiales y composición mineralógica. Para esto se diseñaron y realizaron experimentos con el tiempo como variable, donde se modificaba un parámetro a la vez, manteniendo todos los demás constantes. Los estudios de velocidad demostraron dos dependencias en el tiempo; una fase rápida que llegó al equilibrio en un lapso de 5-10 días, mientras que la fase lenta continuó después de 100 días de equilibración. Se utilizó un modelo de coordinación superficial para describir la partición de pseudo-equilibrio, alcanzado durante la fase rápida de adsorción de cobalto entre la solución y la superficie de los sedimentos. En este modelo, los grupos hidroxilo presentes en la superficie del sedimento se tratan como ligandos que compiten por el cobalto con los ligandos en solución. Se requieren los siguientes parámetros para utilizar el modelo de coordinación superficial: área superficial específica, densidad de sitios superficiales, estequiometría de reacciones superficiales, así como evidencia de reversibilidad. La dependencia en el tiempo de la incorporación de Co(II) en los sedimentos estudiados fué simulada con un modelo cinético, que permite la diferenciación entre fases lentas y rápidas y de los mecanismos que las controlan.

2 INTRODUCCION

2.1 Perspectiva e importancia del estudio

La industria nuclear ha crecido considerablemente en las últimas décadas. Aunque se ha hecho un gran esfuerzo para minimizar la liberación de contaminantes radiactivos al ambiente, es importante establecer el impacto ambiental de la liberación de radionúclidos. Las exposiciones a los humanos y la biota puede ocurrir por descargas tanto de rutina como accidentales en efluentes líquidos de las instalaciones nucleares. Hay una gran necesidad de entender, cuales son los factores que controlan el comportamiento de radionúclidos en los sistemas acuáticos. Es particularmente importante entender los aspectos básicos de la interacción de radionúclidos con las superficies ya que muchas veces son reacciones superficiales las que dominan el comportamiento, inclusive el transporte, de los metales traza en el ambiente acuático.

Uno de los problemas relacionados con el uso de modelos de transporte de radionúclidos, es la falta de conocimiento de los mecanismos y de las velocidades de partición de especies químicas entre el sedimento y la fase disuelta. Esas reacciones son de fundamental importancia en la aplicación de modelos de transporte tanto para describir la migración de desechos nucleares y otros desechos químicos tóxicos, como en diferentes procesos geoquímicos naturales.

Las superficies mineralógicas juegan un papel significativo en la regulación de la concentración de los metales traza disueltos en aguas intersticiales, en ríos, lagos, estuarios y en los océanos. Las concentraciones de los metales traza en sistemas acuáticos naturales son generalmente menores que las solubilidades de las fases sólidas puras que forman los mismos metales. La adsorción y el intercambio iónico son procesos que frecuentemente se han utilizado para explicar este fenómeno.

Los radionúclidos disueltos en el agua existen en equilibrio dinámico con los sedimentos suspendidos y con los del fondo. Muchos factores relacionados con el sedimento y la solución pueden tener influencia sobre la concentración del elemento radiactivo y sus especies en solución. Con el fin de establecer el transporte y la acumulación de radionúclidos en el agua superficial, los modelos matemáticos deben incluir los mecanismos más importantes. Consecuentemente, para obtener un entendimiento fundamental y lograr una capacidad predictiva del transporte de radionúclidos en ríos, estuarios, océanos y lagos, es necesario identificar los mecanismos de adsorción/desadsorción así como los procesos físicos y químicos que los controlan.

La literatura demuestra que hasta la fecha no existe una capacidad de predicción del comportamiento de adsorción cuantitativo basada en información sobre la mineralogía, la textura del sedimento y de la composición de la fase acuosa. Además, muchos estudios publicados utilizan concentraciones elementales muy altas de modo que los resultados de adsorción aparecen influenciados por la precipitación de fases sólidas.

Un estudio para evaluar la atenuación de los constituyentes en el efluente líquido en cada sitio sería demasiado costoso, especialmente porque los resultados de un sitio no siempre pueden extrapolarse a otro. Por esa razón se deben usar datos cuantitativos para desarrollar un entendimiento mecanístico y una evaluación de los procesos de atenuación.

2.2 Objetivos

Para comprender de manera cuantitativa la adsorción de radionúclidos en sedimentos marinos, se requieren los siguientes estudios: a) una caracterización detallada del sedimento y el control de los parámetros geoquímicos más importantes; b) un diseño experimental cuidadosamente planeado (p.ej. el uso de concentraciones suficientemente bajas para evitar el efecto de la precipitación y poniendo especial cuidado en la separación de fases sólidas y líquidas); c) un cálculo de las especies en solución así como de la solubilidad de posibles sólidos como apoyo al diseño experimental y la interpretación de los datos; d) la determinación de la cinética de adsorción/desadsorción.

El objetivo general del presente trabajo fué desarrollar una base de datos sobre el comportamiento de adsorción de cobalto bajo diferentes condiciones experimentales, en sistemas heterogéneos. Para la evaluación de los datos experimentales se recurrió a la adaptación de modelos matemáticos para describir la partición de cobalto entre el sedimento y el agua. La especiación (la forma física y química particular en la que se encuentra un elemento) se simuló con el modelo numérico MINEQL, que incluye un subprograma que calcula la distribución de cobalto entre el sedimento y el agua con el Modelo de Tres Capas (TLM). La dependencia en el tiempo se describió con la ayuda de un modelo cinético que tiene la capacidad de diferenciar los mecanismos que controlan la velocidad de partición.

2.3 Hipótesis

Los sedimentos naturales son mezclas de componentes con diferentes afinidades y mecanismos de adsorción de los iones disueltos. Es imposible hacer una réplica de los materiales naturales a partir de las fases sólidas. Para el caso en que existe una fase en el sistema que controla la adsorción, una buena aproximación sería trabajar con el material puro de esa fase. Los minerales del sedimento pueden describirse como poliligandos. Para un metal dado existe una variación en

intensidad de unión con diferentes minerales. Un sedimento o suelo se puede caracterizar como un sistema de múltiples ligandos y de múltiples fases. Para este tipo de sistemas se proponen las siguientes hipótesis:

Para un metal dado existe una preferencia para unirse a cada componente. De esta manera, una o dos fases mineralógicas pueden controlar la fijación de este metal. Para mezclas equivalentes de fases mineralógicas, el sedimento de mayor área superficial debe tener la mayor capacidad para unirse con el metal.

Las propiedades superficiales de los sedimentos marinos pueden representarse con parámetros promedios con los cuales se permite el modelado de la influencia de la química en solución sobre la adsorción de metales traza. Una vez fijados los parámetros característicos de la superficie, se pueden simular otras composiciones en solución, utilizando las mismas constantes.

2.4 Organización

Además de esta sección introductoria, la tesis contiene cinco capítulos. En el capítulo 3 se presentan los antecedentes que llevaron a la formulación de las hipótesis del presente estudio. En el capítulo 4, se hace una descripción breve de las características físicas del área de Laguna Verde. Además se describen los criterios y métodos utilizados para la obtención de las muestras de sedimentos marinos. El capítulo 5 presenta la metodología experimental utilizada para la caracterización física y mineralógica de las muestras, y se describen los experimentos de adsorción y los de estudios potenciométricos de las muestras seleccionadas para el estudio de la interacción con el cobalto. Adicionalmente se describen los modelos utilizados para simular el comportamiento observado de incorporación de cobalto en los sedimentos marinos, el Modelo de Tres Capas para la situación de pseudo-equilibrio y el modelo cinético de dos fases para el estudio de velocidad. Los resultados tanto de la caracterización de las muestras como de los experimentos de adsorción y la aplicación de modelos se presentan en el capítulo 6 junto con la discusión de los resultados obtenidos, y finalmente en el capítulo 7 se presentan las conclusiones así como las recomendaciones para futuros trabajos.

3 ANTECEDENTES

3.1 Metales traza en el ambiente acuático

Hasta muy recientemente, la mayoría de las investigaciones ambientales se basaron en la valoración de las concentraciones totales de los metales. Es cada vez más evidente que el impacto ambiental de una forma iónica de un elemento dado puede ser más importante que el de su concentración total. La especiación química del metal y las reacciones involucradas en la transformación de las especies determinan el efecto contaminante sobre el ambiente acuático. Esto es muy importante para el análisis de los metales traza con respecto a las cuestiones ambientales (Förstner y Wittman, 1979).

Un esquema general de la especiación de metales, basado en los tamaños de las partículas ha sido propuesto por Stumm y Bilinski (1972). La primera separación consiste en la filtración de las partículas de los metales solubles, por una membrana de tamaño de poro de 0.45μ . El grupo de iones metálicos disueltos puede subdividirse como sigue (Guy y Chakrabarti, 1975):

1. iones metálicos hidratados
2. iones metálicos en forma de complejos con aniones inorgánicos
3. iones metálicos en forma de complejos con ligandos orgánicos.

De acuerdo con los mismos autores (Guy y Chakrabarti, 1977) se deben responder las tres interrogantes principales con respecto a la especiación de los iones metálicos:

1. ¿se encuentra el metal soluble como especie compleja o como ión hidratado simple?
2. ¿tiene el metal soluble alguna carga?
3. ¿cuál es el tamaño de la especie metálica?

Florence y Batley (1977) presentaron un esquema analítico para estudiar la especiación química en aguas naturales. Sus resultados, basados en ocho mediciones permitían cuantificar siete grupos de especies: iones metálicos libres, complejos orgánicos débiles, complejos inorgánicos débiles, complejos orgánicos fuertes, complejos inorgánicos fuertes, metales adsorbidos en compuestos orgánicos y metales adsorbidos en compuestos inorgánicos.

Otra manera de analizar la especiación de metales, se basa en el cálculo de modelos de equilibrio en base a la información termodinámica disponible. En su trabajo clásico de "The Physical Chemistry of Seawater", Sillén (1961) calculó las principales fases sólidas y especies acuosas de cationes y ligandos mayores y de varios metales traza. El efecto de cambios en el pH sobre la

especiación de zinc, cobre, cadmio y plomo en agua de mar, fué calculado con programas de equilibrio por Zirino y Yamamoto (1972). Morel y Morgan (1972) describieron un método numérico para el cálculo de la especiación de equilibrio en sistemas acuáticos y lo aplicaron para obtener la distribución de equilibrio en un sistema modelo hipotético de 20 metales y 31 ligandos; el sistema involucró más que 700 complejos y más de 80 posibles sólidos.

La mayor parte de los metales traza transportados por sistemas acuáticos naturales bajo condiciones fisicoquímicas normales, es rápidamente adsorbida en material particulado. Sin embargo, los metales pesados inmobilizados por los sedimentos de fondo no necesariamente se mantienen en esa condición, sino que pueden ser liberados como resultado de cambios químicos en el ambiente acuático (Förstner y Wittman, 1979).

Los iones metálicos fueron clasificados por Pearson (1968 a y b) según sus capacidades de formar complejos. La clasificación de Pearson se basa en que los metales son aceptores de pares electrónicos (ácidos de Lewis). Los aceptores "duros" son iones pequeños, generalmente de una alta densidad de carga positiva y una baja polarizabilidad. Los aceptores duros se coordinan preferentemente con donadores duros que se definen por su baja polarizabilidad, alta electronegatividad y alta densidad de carga negativa. Los aceptores y donadores "blandos" se definen por las características opuestas. Además se define un grupo de aceptores y donadores "intermedios" y ejemplos típicos de cada grupo se pueden observar en las Tablas 3.1 y 3.2.

La facilidad de donación o aceptación de pares de electrones y la polarizabilidad determinan el grado de dureza o blandura de los ácidos y bases. Así, las uniones se forman preferentemente entre ácidos duros y bases duras y entre ácidos blandos y bases blandas. Lo anterior explica por qué algunos metales se encuentran en la superficie terrestre como minerales de carbonatos u óxidos, mientras que otros metales se presentan principalmente como sulfuros.

Tabla 3.1. Clasificación de los ácidos de Lewis (de Pearson, 1968 a)

Duros	Blandos
H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Mn^{2+} Al^{3+} , Sc^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , La^{3+} N^{3+} , Cl^{3+} , Gd^{3+} , Lu^{3+} Cr^{3+} , Co^{3+} , Fe^{3+} , As^{3+} , CH_3Sn^{3+} Si^{4+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Th^{4+} , U^{4+} Pu^{4+} , Ce^{3+} , Hf^{4+} , WO^{4+} , Sn^{4+} UO_2^{2+} , $(CH_3)_2Sn^{2+}$, VO_2^{2+} , MoO_3^{3+} $BeMe_2$, BF_3 , $B(OR)_3$ $Al(CH_3)_3$, $AlCl_3$, AlH_3 RPO_2^+ , $ROPO_2^+$, RSO_2^+ , $ROSO_2^+$, SO_2 I^{7+} , I^{5+} , Cl^{7+} , Cr^{6+} RCO^+ , CO_2 , NC^+ HX (moléculas que se unen por puentes de hidrógeno)	Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Tl^+ , Hg^+ Pd^{2+} , Cd^{2+} , Pt^{2+} , Hg^{2+} , CH_3Hg^+ , $Co(CN)_5^{2-}$, Pt^{4+} , Te^{4+} Tl^{3+} , $Tl(CH_3)_3$, BH_3 , $Ga(CH_3)_3$ $GaCl_3$, GaI_3 , $InCl_3$ RS^+ , RSe^+ , RTe^+ I^+ , Br^+ , HO^+ , RO^+ I_2 , Br_2 , ICN , etc. trinitrobenceno, etc. cloranil, quinonas, etc. tetracianoetileno, etc. O , Cl , Br , I , N , $RO\cdot$, $RO_2\cdot$ M^0 (átomos metálicos) CH_2 , carbenos
Intermedios	Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , Sb^{2+} , Bi^{3+} , Rh^{3+} , Ir^{3+} , $B(CH_3)_3$, SO_2 , NO^+ , Ru^{2+} , Os^{2+} , R_3C^+ , $C_6H_5^+$, GaH_3

La especiación de los elementos traza en sistemas acuáticos naturales, incluye las formas químicas adsorbidas en la interfase sólido/solución. Las reacciones entre solutos y los grupos funcionales en las superficies de los sólidos, son esencialmente reacciones de coordinación. Los átomos en la superficie sólida son bastante reactivos y reaccionan con el disolvente acuoso, formándose así una interfase con una carga que depende de la composición y la concentración de la solución electrolítica.

Tabla 3.2. Clasificación de las bases (de Pearson, 1968 a)

Duras	Blandas
H_2O , OH^- , F^- $CH_3CO_2^-$, PO_4^{3-} , SO_4^{2-} Cl^- , CO_3^{2-} , ClO_4^- , NO_3^- ROH , RO^- , R_2O NH_3 , RNH_2 , N_2H_4	R_2S , RSH , RS^- I^- , SCN^- , $S_2O_3^{2-}$ R_3P , R_3As , $(RO)_3P$ CN^- , RNC , CO C_2H_4 , C_6H_6 H^- , R^-
Intermedias	$C_6H_5NH_2$, C_5H_5N , N_3^- , Br^- , NO_2^- , SO_3^{2-} , N_2

Las diferentes formas químicas de un elemento traza en un sistema acuático dependen de reacciones competitivas que incluyen la formación de complejos con ligandos orgánicos e inorgánicos en solución, cambios en estado de oxidación, precipitación/disolución, adsorción/desadsorción en la interfase sólido/solución e intercambio iónico. Tanto la ocurrencia como la importancia de las asociaciones elemento traza-material particulado han sido documentadas detalladamente (Salomons y Förstner, 1984).

Generalmente, la adsorción catiónica aumenta al aumentarse el pH, desde casi cero a 100 % de adsorción en un intervalo de más o menos 2 unidades de pH. Por otro lado, los aniones muestran un comportamiento inverso con respecto al pH, disminuyéndose la adsorción al aumentarse el pH (Benjamin y Leckie, 1981).

Para los cationes, la afinidad relativa de unión con los óxidos se relaciona con sus constantes de hidrólisis y la escala de Pearson (1968a y b). En general, los ácidos blandos se unen más fuertemente a los óxidos (a menor pH) que los ácidos duros. Esto refleja la acidez más fuerte de los ácidos blandos por lo que pueden reaccionar con grupos hidroxilo menos básicos en las superficies (aquellos que sólo se encuentran protonados a bajos valores de pH).

La carga es un factor importante que debe considerarse en las características de unión de los cationes. Cuando es mayor la carga de un catión, la unión es generalmente más fuerte. Esto se debe de nuevo a la acidez relativa, ya que los cationes de mayor carga son más ácidos que los cationes de carga menor.

Otro factor que influye en la adsorción catiónica es la concentración relativa de adsorbato y adsorbente. Como la superficie actúa como un ligando en solución, la concentración relativa de adsorbato con respecto al adsorbente afecta a la región de pH de adsorción. En algunos casos, el valor de pH de adsorción puede cambiarse a regiones donde el catión muestra una especiación compleja en solución, y no sólo se encuentra como ión metálico libre en solución. También la carga superficial, que es una función del pH, puede afectar a la selectividad de algunos cationes de más débil unión (Kinniburgh y Jackson, 1981; Fuerstenau y col., 1981).

3.2 La química de cobalto

El cobalto fué elegido para el presente estudio debido a su formación como producto de activación en el proceso de generación de energía nuclear. El cobalto-60, es uno de los radionúclidos más persistentes en el efluente líquido de las centrales nucleoelectricas de agua ligera como se puede observar en la Tabla 3.3. Adicionalmente, la química de cobalto en solución es bastante sencilla por las siguientes razones: (1) los productos de hidrólisis son simples y han sido bastante bien caracterizados (Baes y Mesmer, 1976); (2) es disponible como ^{57}Co , un emisor γ , que es útil para determinar la presencia del metal en bajas concentraciones; (3) su región de hidrólisis es alrededor de pH 7, y aparentemente no forma productos polinucleares (James y Healy, 1972).

El cobalto, junto con el rodio y el iridio, pertenece al grupo VIII de la Tabla Periódica (configuración electrónica $nd^7(n+1)s^2$). Sus estados de oxidación son +2, +3, +4 y +6, teniendo el estado de más baja oxidación la mayor estabilidad cuando es menor el número atómico. Por lo tanto, el cobalto forma generalmente compuestos del ión +2. El Co^{3+} es un oxidante muy poderoso que descompone el agua, aunque muchos de sus complejos son más estables que los del ión cobaltoso.

En la Tabla 3.1, se puede observar que el ión cobaltoso se encuentra en el grupo intermedio de la clasificación de Pearson. Eso quiere decir que forma uniones de coordinación con iones como Br^- , NO_2^- y SO_3^{2-} (ver Tabla 3.2). Iones metálicos de ese grupo forman también complejos con donadores duros y blandos. Entre los donadores duros observamos algunos aniones presentes en el agua de mar: OH^- , F^- , Cl^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} y CO_3^{2-} . La mayoría de los aniones clasificados como aniones blandos se encuentran en sistemas anóxicos.

La química de hidrólisis de cobalto ha sido descrita por Baes y Mesmer (1976). Los productos de hidrólisis de Co^{2+} desde CoOH^+ hasta $\text{Co}(\text{OH})_4^{2-}$ han sido estudiados en detalle, y sus constantes termodinámicas se presentan en la Tabla 3.4.

Tabla 3.3. Radionúclidos de $t_{1/2}$ larga, que se liberan de las centrales nucleoeeléctricas

Radionúclido	$T_{1/2}$	Reacción de decaimiento	Energía (MeV)	Radiación γ (keV)
Manganeso-54	303 d	$^{25}\text{Mn}^{54} + e^- = ^{24}\text{Cr}^{54}$	1.379	835
Cobalto-60	5.26 a	$^{27}\text{Co}^{60} = ^{28}\text{Ni}^{60} + \beta^-$	2.819	1173-2158
Zinc-65	243.6 d	$^{30}\text{Zn}^{65} = ^{29}\text{Cu}^{65} + \beta^-$	1.353	345,1116
Estroncio-90	28.1 a	$^{38}\text{Sr}^{90} = ^{39}\text{Y}^{90} + \beta^-$	0.546	-
	(64 h)	$= ^{40}\text{Zr}^{90} + \beta^-$	2.273	1.734
Rutenio-106	367 d	$^{44}\text{Ru}^{106} = ^{45}\text{Rh}^{106} + \beta^-$	0.0394	-
	(30 s)		3.54	512-2640
	(130 m)	$= ^{46}\text{Pd}^{106} + \beta^-$	3.63	220-2280
Plata-110m	253 d	$^{47}\text{Ag}^{110m} = ^{48}\text{Cd}^{110} + \beta^-$	2.9	446-1563
	"-"	$^{47}\text{Ag}^{110m} = ^{47}\text{Ag}^{110} + \gamma$	0.12	116.41
	(24.4s)	$= ^{48}\text{Cd}^{110} + \beta^-$	2.9	658-1476
Cesio-134	2.05 a	$^{55}\text{Cs}^{134} = ^{56}\text{Ba}^{134} + \beta^-$	2.062	475-1401
Cesio-137	30.23 a	$^{55}\text{Cs}^{137} = ^{56}\text{Ba}^{137} + \beta^-$	1.176	662
Cerio-144	284.9 d	$^{58}\text{Ce}^{144} = ^{59}\text{Pr}^{144} + \beta^-$	0.309	34-134
	17.3 m	$= ^{60}\text{Nd}^{144} + \beta^-$	2.99	696
	5×10^5 a	$= ^{58}\text{Ce}^{140} + \alpha$	1.8	1489,2185

Tabla 3.4. Productos de hidrólisis de Co^{2+}

Reacción	log K
$\text{Co}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{Co}(\text{OH})^+ + \text{H}^+$	-9.65 ¹
$\text{Co}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{Co}(\text{OH})_2^0 + 2 \text{H}^+$	-18.8 ²
$\text{Co}^{2+} + 3 \text{H}_2\text{O} = \text{Co}(\text{OH})_3^- + 2 \text{H}^+$	-31.5 ²
$\text{Co}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O} = \text{Co}(\text{OH})_4^{2-} + 4 \text{H}^+$	-46.3 ³
$2 \text{Co}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{Co}_2(\text{OH})^{3+} + \text{H}^+$	-11.2 ⁴
$4 \text{Co}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O} = \text{Co}_4(\text{OH})_4^{4+} + 4 \text{H}^+$	-30.5 ⁵

(1) Collados y col. (1967); (2) Burkov y col. (1970); (3) Gordon y Schreyer, 1955; (4) Bolzan y Arvia, 1962; (5) Gayer y Garrett, 1950

Tabla 3.5. Complejos solubles de Co^{2+}

Reacción	log K
$\text{Co}^{2+} + \text{F}^- = \text{CoF}^+$	0.4 (I=1M) ^{1,2}
$\text{Co}^{2+} + \text{Cl}^- = \text{CoCl}^+$	0.2 ^{3,4}
$\text{Co}^{2+} + \text{NO}_3^- = \text{CoNO}_3^+$	0.2 ⁵
$\text{Co}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-} = \text{CoHPO}_4^0$	2.18 (I=0.1M) ⁶
$\text{Co}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{CoCO}_3^0$	4.91 ⁷
$\text{Co}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{CoSO}_4^0$	2.36 ⁷

(1) Aruga (1974); (2) Kulvinova y col. (1976); (3) Bjerrum y col. (1975); (4) Skibsted y Bjerrum (1978); (5) Fedorov y col. (1973); (6) Sigel y col. (1967); (7) Turner y col. (1981).

Tabla 3.6. Productos de solubilidad de Co^{2+}

Reacción	log K
$\text{Co}(\text{OH})_2(\text{s}) = \text{Co}^{2+} + 2\text{OH}^-$	-14.9 ¹
$\text{CoCO}_3(\text{s}) = \text{Co}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	-9.84 ²
$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s}) = 3\text{Co}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-}$	-15.2 ³
$\text{CoS}(\text{s}) = \text{Co}^{2+} + \text{S}^{2-}$	-22.5 ³

(1) Näsänen (1942); (2) O. Butkevitsch (1967); (3) Sillén y Martell (1964 y 1971).

3.3 Especiación de cobalto en agua de mar

Las sales de cloruro, nitrato y sulfato de cobalto son extremadamente solubles. En aguas naturales, los posibles aniones que limitan la solubilidad del cobalto son los fosfatos, carbonatos e hidroxilos en aguas oxigenadas, y el ión sulfuro en aguas anóxicas. Los complejos más importantes con ligandos típicos del agua de mar se encuentran listados en la Tabla 3.5.

Utilizando las constantes termodinámicas dadas en las tablas anteriores, se calculó la especiación de $\text{Co}(\text{II})$ en agua de mar, tomando en cuenta la presencia de los cationes mayores y su formación de pares iónicos con los aniones del agua de mar. El resultado de estos cálculos se muestra en las Figs. 3.1. y 3.2.

Se observa que el Co^{2+} ocupa más que el 50 % del cobalto total mientras CoCl^+ y CoSO_4^0 se encuentran en 16-17 % desde pH 4 hasta pH 8. A ese valor del pH empieza a disminuir la concentración del Co^{2+} y sus pares iónicos con Cl^- y SO_4^{2-} para dar lugar a la formación de los productos de hidrólisis CoOH^+ y $\text{Co}(\text{OH})_2^0$. Los cálculos indicaron que la concentración de CoCO_3^0 permanece baja en comparación con las especies que dominan en ese intervalo de pH. Por ese motivo, este especie no se graficó en las Figs. 3.1 y 3.2.

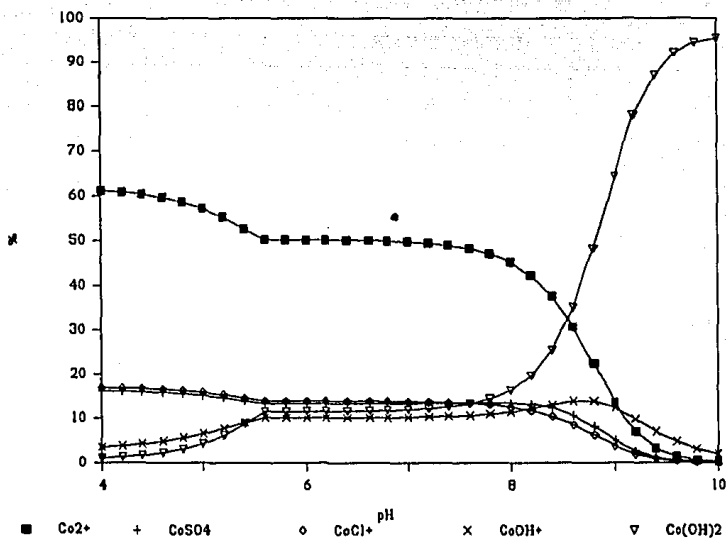


Figura 3.1. Especiación de cobalto en agua de mar

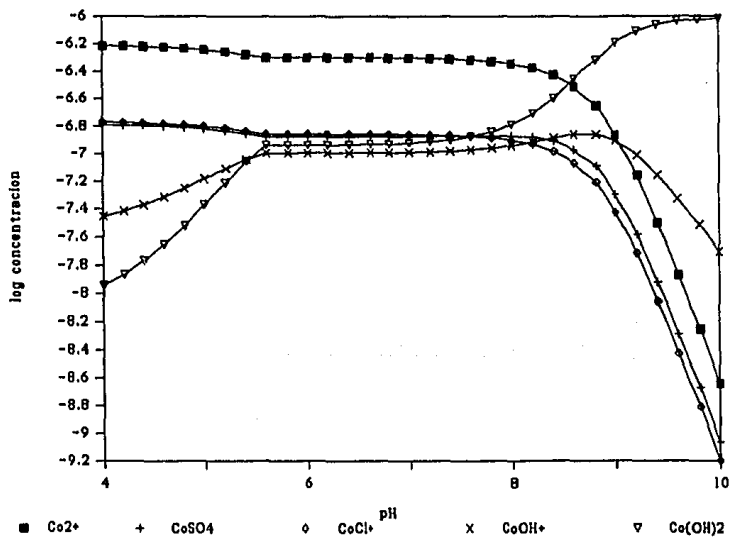


Figura 3.2. Diagrama logC-pH para Co(II) en agua de mar

3.4 Sedimentos marinos como adsorbentes

Diferentes minerales pueden mostrar distintos mecanismos de remoción de un mismo radionúclido. La adsorción es uno de los mecanismos propuestos con más frecuencia para describir la eliminación de metales traza de la columna de agua. Por otro lado, reacciones entre superficies de calcita (CaCO_3) en equilibrio dinámico con la solución y en contacto con iones metálicos pueden llevar a la formación de soluciones sólidas con el metal traza sustituyendo al calcio en la estructura cristalina (Lorens, 1981; Fuller y Davis, 1987; Franklin y Morse, 1983). Esa reacción es probablemente muy lenta y depende del área superficial de la calcita, de las concentraciones de iones calcio y magnesio, de los carbonatos totales en solución y del pH del sistema (Lorens, 1981).

Las arcillas son intercambiadores iónicos muy importantes en los sedimentos de sistemas acuáticos naturales. Tienen grandes áreas superficiales, alta capacidad de intercambio iónico y, muchas veces, capas superficiales de óxidos de hierro, haciendo que estos minerales sean adsorbentes muy importantes aún cuando se presentan en concentraciones bajas.

3.4.1 Mineralogía

El cuarzo es un mineral abundante en la mayoría de las rocas ígneas y metamórficas y debido a su gran estabilidad, es un constituyente común en la mayoría de los sedimentos. Otros minerales comunes incluyen feldespatos, micas y minerales arcillosos que se producen y son alterados en los procesos del intemperismo. Los más abundantes de los constituyentes biogénicos son los minerales carbonatados de aragonita y calcita. Otro constituyente biogénico importante, es el opalo, que es un silicato vítreo. Los procesos hidrogénicos incluyen los de coprecipitación, intercambio iónico y las reacciones de adsorción. Los óxidos de hierro y manganeso y los nódulos de hierro y manganeso son las fases hidrogénicas más comunes en los sedimentos. Los óxidos de hierro y manganeso se encuentran como capas superficiales en otros minerales, p. ej. en arcillas y en carbonatos, o como partículas discretas. Los materiales cosmogénicos se reconocen sólo en depósitos profundos donde la contribución de otras partículas es extremadamente baja. Esas partículas son esféricas con un diámetro de entre 30 y 60 μ . Tienen un núcleo de hierro cubierto por una corteza magnética y oxidada.

La mayoría de las fases sólidas en aguas naturales, contienen óxidos e hidróxidos. Los óxidos superficiales se hidratan, formando hidróxidos superficiales. El comportamiento anfotérico de los oxi-hidróxidos metálicos suspendidos puede compararse con los polielectrolitos anfotéricos. Debido a sus características de carga que dependen del pH, esos óxidos pueden mostrar características aniónicas o catiónicas. Además de su

efecto meramente electrostático sobre los iones disueltos, los oxi-hidróxidos muestran una fuerte tendencia de interacción química con aniones así como con cationes (Stumm y Morgan, 1981).

Los oxi-hidróxidos de Al, Fe y Mn, aluminosilicatos amorfos y materia orgánica son importantes adsorbentes y existen como capas superficiales de las partículas de tamaño arcilloso en sedimentos y suelos y dan origen a la alta capacidad de adsorción que generalmente se encuentra en esa fracción. Por otro lado, los silicatos estructurados en capas, o arcillas, son responsables de la capacidad de intercambio iónico de los suelos y sedimentos.

Minerales de óxidos e hidróxidos metálicos tienen la característica común de un catión metálico coordinado por átomos de oxígeno. En solución, los átomos de oxígeno expuestos a la superficie pueden coordinarse con iones metálicos. Los sitios de coordinación no ocupados se unen con protones o con moléculas de agua.

3.4.2 Características de las superficies de sedimentos

Las capas de óxidos en las superficies mineralógicas juegan un papel importante en los procesos de adsorción. Es posible que la adsorción de elementos traza en óxidos de hierro y manganeso desde el agua de mar sea una de las vías más importantes de incorporación de elementos traza en los sedimentos pelágicos (Riley y Chester, 1971). También la materia orgánica en forma aislada o asociada a los minerales, p. ej. con las arcillas, es un adsorbente extremadamente eficiente para muchos metales traza.

La mayoría de los adsorbentes, p.ej. los óxidos de Fe y Mn y los aluminosilicatos, tienen una carga superficial que depende del pH. Esos constituyentes tienen carga positiva a valores de pH por debajo de su punto de carga cero (PZC), y carga negativa a valores de pH más altos que el PZC, que es un valor característico para cada adsorbente. Por lo tanto, si el pH disminuye, la carga positiva y la retención aniónica aumenta, mientras que valores más altos de pH fomentan la adsorción catiónica.

La carga superficial de los minerales puede tener diferentes orígenes: 1.- reacciones químicas superficiales, p.ej. la ionización de los grupos hidroxilo y carboxilo o reacciones de coordinación superficial; 2.- imperfecciones en la estructura superficial y/o reemplazamiento en la estructura cristalina, p.ej. Al en SiO_2 o Mg en Al_2O_3 ; o 3.- adsorción física (fuerzas Van der Waals o puentes de hidrógeno), p.ej. ácidos húmicos en la superficie de cuarzo, o complejos hidroximetal polinucleares en la superficie de calcita (Stumm y Morgan, 1981).

Algunas fuentes de carga adsorben directamente sobre el sólido y producen la carga superficial verdadera, σ_o , que es parte de su estructura superficial. Intentos de utilizar métodos electrocinéticos para medir la carga superficial en forma directa, sólo proporcionan la carga neta, σ_n , y no la carga superficial verdadera. Comúnmente se refiere a la condición que corresponde al potencial cero electrocinético como IEP (punto isoeléctrico). En la ausencia de adsorción específica se puede suponer que el PZC es idéntico al IEP (Parks, 1975).

Una titulación potenciométrica ácido-base de la suspensión de óxidos proporciona una medida de la densidad de carga superficial y del punto de carga cero. El punto de intersección de las curvas de titulación potenciométrica a diferentes concentraciones electrolíticas se identifica como el punto de carga cero (James y Parks, 1982).

Algunos de los óxidos y oxi-hidróxidos más comunes en el ambiente marino son los silicatos y los óxidos de hierro y manganeso. Los PZC de los silicatos (SiO_2) son siempre más ácidos que pH 3.7 y, a menos que se encuentre alterada por adsorción específica, la carga superficial será negativa en todos los sistemas acuáticos naturales (Parks, 1975).

Diferentes valores de pH del punto de carga cero publicados en la literatura, se enlistan en la Tabla 3.7. En la mayoría de los casos, este valor se ha determinado como el punto de intersección de las curvas de titulación a diferentes fuerzas iónicas. El PZC de silicato no poroso depende de su mecanismo de formación, pero generalmente se encuentra en el intervalo de 2.0 a 3.0 (Parks, 1965). El pH_{PZC} de la mayoría de los óxidos de hierro se encuentra en la región entre pH 7.5 a 8.5 (Yates, 1975; Parks, 1965).

Altmann y Leckie (1987) propusieron un modelo para describir la partición de metales traza entre sólido y solución en sistemas complejos y heterogéneos. El modelo se basa en dos observaciones: (1) que los ligandos naturales son estructuralmente complejos y, por lo tanto, es poco probable que se puedan caracterizar por modelos que utilizan estequiometrías únicas o energías de reacción constantes, y (2), que la especiación metálica es una función de la composición del sistema.

Idealmente, un modelo debería proporcionar actividades termodinámicas de todas las entidades químicas presentes en el sistema, sobre el intervalo de concentración considerado de todos los componentes. El éxito en lograr esta meta depende de qué tanto se conoce sobre el contenido total de cada componente reactivo, de los mecanismos de reacción entre los componentes, el potencial químico de todas las especies y la velocidad de cada reacción.

Los modelos de coordinación superficial se describen en detalle más adelante (ver las secciones 3.7 y 3.8). Esos modelos pueden aplicarse a los minerales de tipo óxidos metálicos en los suelos y sedimentos. Todas las leyes de la química de coordinación se aplica a los complejos superficiales. El concepto de formación de complejos superficiales se puede aplicar a una gran variedad de problemas, tanto de equilibrio como variables en el tiempo. Sin embargo, la base de datos experimentales se encuentra bastante limitada.

Tabla 3.7. PZC e IEP de algunos minerales comunes del ambiente acuático

Mineral	PZC o IEP, pH
γ - Al_2O_3	8.3 ¹ (PZC e IEP)
α - SiO_2 (cuarzo) SiO_2 (sílice amorfo)	2.5 ² (PZC e IEP)
δ - MnO_2	2.4-4.0 ³ (PZC)
α - MnO_2	1.5 ⁴ (PZC)
	4.5-5.5 ⁵ (IEP)
am- $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (oxi- hidróxido de hierro amorfo)	8.0 ⁶ (PZC)
α - FeOOH (goethita)	7.5 ⁷ (PZC)
α - Fe_2O_3 (hematita)	8.5 ⁸ (PZC)
TiO_2 (anatasa)	5.9f ⁹ (PZC)
TiO_2 (rutilo)	5.8 ¹⁰ (PZC)

Referencias: 1) Huang y Stumm, (1973), 2) Parks (1965), 3) Abendroth (1970), 4) Balistrieri y Murray (1982a), 5) Healy y col. (1966), 6) Girvin y col. (1983), 7) Balistrieri y Murray (1979), 8) Breeuwisma y Lyklema (1971), 9) Bérubé y deBruyn (1968), 10) Yates (1975).

En los modelos de coordinación superficial se consideran las superficies sólidas como especies químicas capaces de formar complejos fuertes con los solutos en forma análoga a los complejos en solución. Esos modelos contienen expresiones de

acción de masas y ecuaciones de balance de masas. La fuerza de los modelos de coordinación superficial es que las reacciones de formación de complejos superficiales pueden evaluarse con los conceptos y la descripción matemática ya desarrollada para la química en solución.

3.5 Reacciones de adsorción

La adsorción es un mecanismo de atenuación ampliamente reconocido, originándose en las interacciones fisico-químicas de los solutos iónicos con superficies mineralógicas o con materia orgánica en los suelos o sedimentos. Esa reacción reduce la movilidad de los solutos. La adsorción puede ser específica o no específica. La adsorción específica ocurre cuando el soluto reacciona directamente con el adsorbente en la capa Helmholtz interior, que es la situación más cercana a la superficie. La adsorción no específica ocurre mediante la interacción física del soluto con el adsorbente, p. ej. fuerzas Van der Waals o retención electrostática en la doble capa eléctrica.

La adsorción de la mayoría de los elementos catiónicos aumenta al aumentar el pH. Eso se debe al aumento en carga negativa superficial de los adsorbentes anfotéricos. Por eso, los cationes son mucho más móviles bajo condiciones ácidas que básicas.

Algunos ligandos como p. ej. Cl^- , SO_4^{2-} y F^- , que forman complejos estables con cationes en solución, reducen la actividad catiónica libre y, por lo tanto, su adsorción. La presencia de cationes mayores (Ca^{2+} , Na^+ y Mg^{2+}) o iones que adsorben específicamente (p. ej. Cu^{2+} , Zn^{2+} o Cd^{2+}) en solución tiende a reducir la adsorción por la competencia por sitios de intercambio catiónico y sitios de adsorción específica, respectivamente.

3.6 Modelos de adsorción

Existen dos tipos de modelos de adsorción:

(1) Aquellos que representan la partición de un ión entre la fase sólida y la solución acuosa en términos de ecuaciones empíricas o "isotermas", y

(2) Los modelos de coordinación superficial, que utilizan el formalismo anteriormente descrito al tratar los grupos funcionales superficiales como ligandos capaces de formar complejos superficiales con especies en solución.

Hasta la fecha se han utilizado casi exclusivamente las isotermas para modelar el comportamiento de adsorción en sistemas naturales. La mayoría de las isotermas empíricas se derivan de la ecuación de Langmuir:

$$S + A = SA \quad (3-1)$$

$$K_L = \frac{[SA]}{[S][A]} \quad (3-2)$$

donde s representa un sitio superficial y A una especie que se adsorbe. La ecuación de Langmuir supone que todos los sitios superficiales son idénticos en su afinidad para cada ión. Además ignora el intercambio de iones que toma lugar, como p.ej. la liberación de protones.

La descripción más simple de adsorción de un metal es el "coeficiente de distribución":

$$[Me(aq)] = [Me(ads)] \quad (3-3)$$

$$K_d = \frac{[Me(ads)]}{[Me(aq)]} \quad (3-4)$$

donde $[Me(ads)]$ es la cantidad de metal adsorbido por unidad de masa de sólido, y $[Me(aq)]$ es la concentración total del metal en solución. El "coeficiente de distribución" es una forma estrictamente empírica de describir la adsorción y depende totalmente de las condiciones en solución. Se supone que todas las formas del metal, incluyendo los complejos, tienen la misma afinidad por la superficie. Por lo tanto, tiene poca utilidad para describir el comportamiento de adsorción en sistemas donde fluctúa el pH, la cantidad de sólido suspendido, la concentración del ión metálico disuelto o cuando se presentan reacciones competitivas.

Generalmente se liberan de 1 a 2 protones por cada ión metálico que se adsorbe. Si x es el número promedio de protones que se liberan por cada ión metálico adsorbido, se puede definir un coeficiente de partición en términos de valores experimentales:

$$SH_x + Me = SMe + xH \quad (3-5)$$

$$K_p = \frac{[SMe][H]^x}{[SH_x][Me]} \quad (3-6)$$

donde $[SH_x]$, $[SMe]$ y $[Me]$ son las concentraciones de sitios superficiales, metal adsorbido y metal disuelto, respectivamente. Tanto x como K_p son parámetros empíricos que varían con el pH y con la fuerza iónica. La naturaleza condicional de esos parámetros es una consecuencia del uso de concentraciones promedio y el tratar de representar la suma de todas las reacciones en una sola ecuación. Como no se toman en cuenta las verdaderas especies superficiales y en solución, tanto x como K_p tienen una dependencia desconocida del pH.

La Isoterma de Langmuir es una relación empírica ligeramente diferente. Aquí se define la fracción del sólido ocupado por el metal de la siguiente manera:

$$\theta = \frac{[SM_e]}{[SH_x] + [SM_e]} \quad (3-7)$$

y, sustituyendo la expresión para K_p :

$$\theta = \frac{K_p \frac{[M_e]}{[H^*]^x}}{\left(1 + K_p \frac{[M_e]}{[H^*]^x}\right)} \quad (3-8)$$

o,

$$\theta = \frac{K[M_e]}{1 + K[M_e]} \quad (3-9)$$

donde

$$K = \frac{K_p}{[H^*]^x} \quad (3-10)$$

es la Isoterma de Langmuir, donde K es la constante de equilibrio. De nuevo, K es un parámetro condicional cuando existen varias reacciones simultáneas.

En la Isoterma de Langmuir se supone que existe un número determinado de sitios de adsorción en el sistema. Esto la distingue de la Isoterma de Freundlich. Además se supone que no hay interacciones electrostáticas ni químicas entre los adsorbatos, que todos los sitios de adsorción son equivalentes y que la habilidad del adsorbato para unirse a un sitio dado es independiente de si los sitios cercanos están ocupados o no. La adsorción se limita a una sola capa y no ocurre ninguna adsorción en la capa recién formada.

La literatura sobre adsorción no Langmuiriana sugiere que los sitios de adsorción no son uniformes y que el cambio en energía libre se hace menos negativo conforme aumenta la densidad de adsorción, sugiriendo que los sitios que se ocupan inicialmente son energéticamente más favorables.

La ecuación de Freundlich se deriva de la suposición de que los sitios con una energía dada son Langmuirianos y que la probabilidad de que un sitio tiene su energía dentro del intervalo: $\Delta G_{ads} + d\Delta G_{ads}$, es exponencial. Sin embargo no existe ninguna base física de esa suposición. La isoterma se puede escribir de la siguiente forma:

$$S = K_f C^{1/n}$$

(3-11)

donde K_f y n son constantes y n típicamente es mayor o igual a 1. Para soluciones diluidas, $n = 1$, pero conforme aumenta la densidad de adsorción, n aumenta. El valor de S donde n empieza a aumentar varía de acuerdo al sistema (Benjamin y Leckie, 1981).

Cabe mencionarse, que la observación empírica de que un conjunto de datos de adsorción puede ajustarse a la ecuación de Langmuir o la de Freundlich no necesariamente establece una dependencia lineal o logarítmica entre la adsorción y la densidad de adsorción, S . Un ajuste a la ecuación de Freundlich puede interpretarse como una evidencia de heterogeneidad entre sitios de adsorción y, posiblemente interacción entre especies adsorbidas en la superficie (Onishi y col., 1981).

3.7 Modelos de coordinación superficial

Los modelos de coordinación superficial representan una alternativa al modelado empírico de partición y proporcionan una descripción más detallada que las isotermas de adsorción. Esos modelos extienden los modelos de asociación iónica de la química en solución (Sposito, 1984 a y b) para incluir la especiación en las superficies sólidas.

Para describir las reacciones que ocurren en las superficies, se requiere del conocimiento tanto de la estructura superficial como de la composición de los complejos que se forman en la superficie, además de un conocimiento de la estequiometría de las reacciones y de la especiación en solución. La especiación de iones inorgánicos en el ambiente, es controlada por las velocidades y las energías libres de reacción de los iones con los constituyentes químicos presentes en el sistema. Entre los constituyentes importantes que regulan la especiación de iones traza en sistemas acuáticos, tenemos materiales húmicos, tanto sólidos como en solución, ligandos inorgánicos solubles como CO_3^{2-} u OH^- , fases mineralógicas inorgánicas como oxi-hidróxidos de Al, Si, Fe y Mn y también algunos sulfuros, carbonatos y arcillas. Entre las reacciones importantes tenemos las de oxidación/reducción, formación de complejos, precipitación/disolución y adsorción/desadsorción.

Superficies mineralógicas típicas en sistemas acuáticos naturales pueden representarse como grupos de hidroxilo, SOH, donde S representa Si, Fe, Ti, Al o Mn. Esos grupos hidroxilo o sitios de adsorción se tratan igual que los ligandos en solución en que 1) tienen características ácido-base específicas y 2) forman complejos con iones del electrolito, con iones metálicos o con pares iónicos en solución. Las reacciones de adsorción se consideran como reacciones de coordinación entre iones disueltos

y grupos hidroxilo superficiales. Para una estequiometría dada de la formación del complejo superficial, es posible encontrar la constante de adsorción que describe la reacción.

Una diferencia fundamental entre las reacciones de adsorción en la interfase sólido-solución y las reacciones en solución, es la existencia de una interacción electrostática variable entre el adsorbato y la superficie del sólido. El desarrollo de una diferencia en potencial químico del ion cerca de la superficie se debe al potencial electrostático producido por la carga superficial. Esas interacciones "no ideales" provocan, que la actividad de los iones que se acercan a la superficie se vea modificada por la energía que se requiere para llevarlos desde la solución a la capa de adsorción específica dentro de la doble capa eléctrica.

La actividad iónica cerca de la superficie, ion_s , se relaciona con las actividades en solución, ion_d , por la siguiente ecuación:

$$ion_s = ion_d \exp\left(\frac{-ZF\psi_0}{RT}\right) \quad (3-12)$$

donde 'Z' es la carga positiva o negativa del ión, 'F' es la constante de Faraday, 'R' es la constante de los gases, 'T' es la temperatura absoluta y ' ψ_0 ' es el potencial electrostático en la superficie o capa de adsorción, dentro de la doble capa eléctrica.

La adsorción se limita a capas específicas. La carga promedio para cada capa se determina por las ecuaciones de balance de masas y las cargas de las especies en aquella capa. La suma de las cargas en las capas es cero de acuerdo a la regla de electroneutralidad (Westall, 1986).

Los modelos de coordinación superficial se aplican para calcular el grado de adsorción en un amplio intervalo de condiciones de la solución, y reflejan la naturaleza química de los procesos de adsorción. Por ese motivo, los modelos de coordinación superficial se pueden incorporar en los modelos de computación de estados de equilibrio en sistemas acuáticos. Esta capacidad es muy importante para hacer predicciones de los aspectos químicos de la dispersión de desechos químicos en la hidrósfera (Kent y col. 1988).

3.8 Modelo de Tres Capas

El Modelo de Tres Capas, TLM, permite la adsorción de aniones, cationes y especies neutras a cualquier concentración del adsorbato y de concentración del electrolito. El TLM combina ecuaciones de ionización y de unión con iones en los sitios superficiales con el modelo de Stern-Grahame de la doble capa eléctrica (EDL) (Grahame, 1947).

El TLM trata la interfase sólido-solución como compuesta por dos capas de capacitancia constante seguidas por una capa difusa más cerca del lado de la solución. Iones H^+ , OH^- y adsorbatos específicamente adsorbidos se localizan en la capa 'o', que es la más cercana a la superficie del sólido, y contribuyen a la carga superficial σ_o y al potencial electrostático, ψ_o . Iones electrolíticos se localizan en la capa ' β ' o capa Helmholtz interior. Esos iones contribuyen a la carga, σ_b , y un potencial electrostático, ψ_b . La capa Helmholtz exterior, o capa 'd', es la frontera interior de la capa difusa de contraiones unidos no específicamente. Las regiones de capacitancia constante, C_1 y C_2 , se separan por las capas 'o' y ' β ' y ' β ' y 'd', respectivamente.

Las reacciones de hidrólisis y de formación de complejos superficiales se muestran en forma esquemática en la Fig. 3.3. La adsorción de solutos se describe como la formación de complejos entre el adsorbato y un sitio superficial. En la versión del TLM desarrollado por Hayes y Leckie (1986), la adsorción puede ocurrir tanto en la capa 'o' como en la capa ' β '.

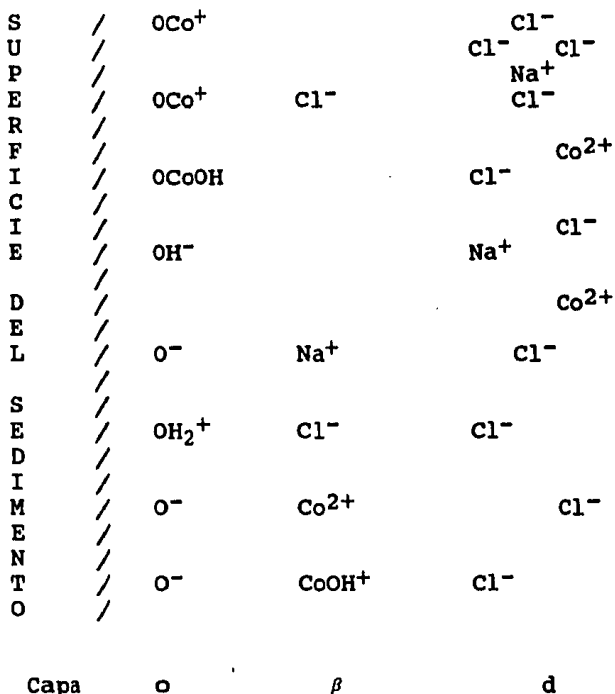


Figura 3.3. Representación esquemática del Modelo de Tres Capas (TLM)

El Modelo de Tres Capas requiere de un conjunto de constantes para definir la interacción entre electrolitos y adsorbentes con sitios hidroxilo superficiales anfotéricos: constantes intrínsecas de equilibrio, K_{Al}^{int} , K_{Ca}^{int} , K_{Na}^{int} , K_{Mg}^{int} , K_{Cl}^{int} y K_{CO}^{int} así como capacitancias, C_1 y C_2 . Además se necesitan mediciones del área superficial específica, S_e (m^2/g) y una estimación de la densidad de sitios hidroxilo superficiales, N_s (sitios/ nm^2) del sólido. Las constantes que se requieren en los modelos de coordinación superficial son válidas sobre un amplio intervalo de concentraciones electrolíticas, contrario al caso de los parámetros de las isotermas.

Una limitante del modelo de las tres capas y también de los demás modelos de coordinación superficial, es la suposición de un comportamiento de adsorción Langmuiriano. Experimentalmente se ha encontrado que no todos los sitios superficiales son energéticamente iguales, y que G_{ads} depende de la saturación superficial. Una consecuencia directa de la suposición de adsorción Langmuiriana es que las constantes intrínsecas decrecen en valor cuando la densidad de adsorción superficial, S , excede un valor crítico. Ese valor depende de la combinación de adsorbato y adsorbente (Benjamin y Leckie, 1981). La dependencia funcional de K^{int} sobre S puede determinarse experimentalmente e incorporarse en la descripción de adsorción en el modelo.

Los modelos de coordinación superficial en general, y el de las tres capas en particular, pueden generalizarse fácilmente para describir la adsorción en múltiples sitios, SOH, TOH, etc., incluyendo un conjunto de reacciones apropiadas que describen la formación de complejos en esos sitios con especies en solución. El TLM ha sido combinado con el programa de especiación MINEQL (Westall y col., 1976). La precisión de cualquier cómputo con esos programas depende de los datos termodinámicos utilizados.

3.9 El cálculo de las propiedades de la doble capa eléctrica

En soluciones electrolíticas de concentraciones moderadamente altas, la carga superficial de los sedimentos se determina por la formación de complejos superficiales entre sitios ionizables e iones del electrolito. En soluciones más diluidas, las reacciones de ionización superficial son más importantes. H^+ y OH^- son los principales iones que determinan el potencial y los iones electrolíticos tienen un menor efecto sobre el potencial superficial, ψ_0 .

La densidad de la carga superficial es una función de la acidez y en una dilución de NaCl se define de la siguiente manera (James y col., 1978; Davis y Leckie, 1978):

$$\sigma_0 = B([SOH_2^+] + [SOH_2^+ - Cl^-] - [SO^-] - [SO^- - Na^+]) \quad (3-13)$$

$$\sigma_p = B \left([SO_4^{2-} - Na^+] - [SOH_2^+ - Cl^-] \right) \quad (3-14)$$

$$B = \frac{10^6 F}{A} \quad (3-15)$$

donde σ_o y σ_p tienen unidades de $\mu \text{ coul/cm}^2$; 'B' es un factor que convierte concentración (mol/l) a carga ($\mu \text{ coul/cm}^2$); 'F' es la constante de Faraday (coul/mol) y 'A' es el área superficial del sólido suspendido (cm^2/l). La electroneutralidad requiere que:

$$\sigma_o + \sigma_p + \sigma_d = 0 \quad (3-16)$$

y de la teoría Gouy-Chapman-Stern-Grahame de la capa difusa (GCSG) para electrolitos monovalentes simétricos (Grahame, 1947), de concentración C:

$$\sigma_d = -11.74 C^{1/2} \text{senh} \left(\frac{e \psi_d}{2 k T} \right) \quad (3-17)$$

donde 'e' es la carga elemental y ψ_d es el potencial promedio donde empieza la capa difusa, 'k' es la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta. La relación entre carga y potencial se deriva suponiendo que las capas pueden tratarse como si fueran capacitores paralelos en serie con:

$$\sigma_o = C_1 (\psi_o - \psi_p) \quad (3-18)$$

$$-\sigma_d = C_2 (\psi_p - \psi_d) \quad (3-19)$$

donde C_1 y C_2 son las capacitancias de las regiones respectivas de la doble capa eléctrica. James y Parks (1982) sugirieron que un valor de $20 \mu \text{ Fcm}^{-2}$ podría utilizarse para C_2 , basándose en valores comúnmente observados para interfases electrolito acuoso/sólido. C_1 puede estimarse de los datos de pH-carga superficial a fuerzas iónicas altas, o como un parámetro de ajuste. Kent y col. (1988) variaron C_1 entre 95 y $125 \mu \text{ Fcm}^{-2}$ para ajustar las curvas de titulación a datos obtenidos para suelos (Bolt, 1957). Encontraron que a mayores valores de C_1 se obtenía una curvatura más pronunciada de la curva de titulación para el mismo sólido.

Datos de la literatura de la capacitancia interior varían desde 90 a $120 \mu \text{ Fcm}^{-2}$ en el caso de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (Yates, 1975; Breeuwsma y Lyklema, 1971), de $140 \mu \text{ Fcm}^{-2}$ para goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$) (Balistrieri y Murray, 1979), $140 \mu \text{ Fcm}^{-2}$ para oxi-hidróxido amorfo de hierro (am-Fe(OH)_3) (Davis y Leckie,

1978), $125 \mu \text{ Fcm}^{-2}$ para $\delta\text{-MnO}_2$ (Girvin y col., 1983) y $125 \mu \text{ Fcm}^{-2}$ para am-SiO_2 (Abendroth, 1970; Bolt, 1957). Kent y col. (1988) obtuvieron el mejor ajuste de los datos de Bolt (1957) utilizando el valor de C_1 de $125 \mu \text{ Fcm}^{-2}$. En este trabajo se escogió el mismo valor de C_1 , considerando además los valores publicados en la literatura para los minerales encontrados en los sedimentos marinos (cuarzo, calcita, feldespatos, óxidos de hierro y arcillas).

Se pueden escribir reacciones de equilibrio para las reacciones anfotéricas de ionización de los sitios superficiales:



$$K_{a_1}^{\text{intr}} = \frac{[\text{SOH}][\text{H}_s^+]}{[\text{SOH}_2^+]} \quad (3-21)$$



$$K_{a_2}^{\text{intr}} = \frac{[\text{SO}^-][\text{H}_s^+]}{[\text{SOH}]} \quad (3-23)$$

donde s se refiere a la superficie. La concentración de protones en la doble capa eléctrica se relaciona con la concentración en solución por la distribución de Boltzmann:

$$[\text{H}_s^+] = [\text{H}^+] \exp \frac{-e\psi_s}{kT} \quad (3-24)$$

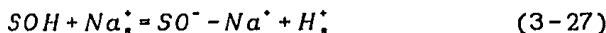
y, por lo tanto,

$$K_{a_1}^{\text{intr}} = \frac{[\text{SOH}][\text{H}^+]}{[\text{SOH}_2^+]} \exp \frac{-e\psi_0}{kT} \quad (3-25)$$

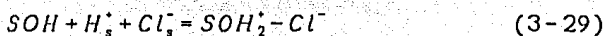
y

$$K_{a_2}^{\text{intr}} = \frac{[\text{SO}^-][\text{H}^+]}{[\text{SOH}]} \exp \frac{-e\psi_0}{kT} \quad (3-26)$$

La adsorción de iones electrolíticos puede escribirse como reacciones de adsorción, p. ej. en una solución de NaCl:



$$K_{Na^+}^{intr} = \frac{[SO^- - Na^+][H_s^*]}{[SOH][Na_s^*]} \quad (3-28)$$



$$K_{Cl^-}^{intr} = \frac{[SOH_2^+ - Cl^-]}{[SOH][H_s^*][Cl_s^-]} \quad (3-30)$$

Las cocientes de acción de masas de esas ecuaciones sólo son constantes de equilibrio termodinámico si los equilibrios se expresan en término de las concentraciones o actividades superficiales. Si se utilizan las concentraciones en solución no serían constantes sino que variarían con el pH y con la concentración electrolítica igual que varía el potencial y la carga superficial.

La formación de complejos superficiales cambia el equilibrio ácido-base y afecta la carga superficial. Esta, a su vez, es determinada por el balance de protones y representa el número neto de protones liberados o consumidos por todas las reacciones superficiales y no sólo la formación de especies superficiales ionizadas, SO^- y SOH_2^+ . Un aumento en la concentración electrolítica causa la unión adicional de contraiones hasta que se reestablece el equilibrio. De esa manera, la formación de complejos superficiales proporciona un mecanismo para el desarrollo de la carga superficial además de los protones e iones hidroxilo.

3.10 Velocidad de adsorción

La mayoría de los estudios de adsorción sobre óxidos o arcillas se caracterizan por una incorporación rápida o por cinética de dos fases. En el último caso, el primer paso es rápido, completándose en cuestión de pocos minutos, y se atribuye a la adsorción en sitios de fácil acceso. El segundo paso es mucho más lento, frecuentemente continuándose por varios días, y se relaciona con la difusión en estado sólido del adsorbato en el adsorbente. Cinética de dos fases ha sido publicada para adsorción en bióxido de manganeso (Loganathan y Bureau, 1983), hidróxido de aluminio amorfo (Anderson y col., 1976), bióxido de titanio (Bérubé y DeBruyn, 1968), hidróxido de hierro amorfo (Davis, 1977) y en óxido de aluminio poroso (Lo y Leckie, 1988a).

La adsorción de iones metálicos desde solución acuosa a interfases óxido/solución, se puede dividir en cuatro pasos consecutivos (Lo y Leckie, 1988a): (1) transporte de los iones al plano de la capa difusa, (2) difusión a través de la película externa, a los sitios de adsorción en la superficie del óxido,

(3) difusión interna y/o dentro de los poros al interior de los sitios de la superficie porosa y (4), reacción de los iones con los sitios de adsorción.

Lo y col., 1987 y 1988, desarrollaron un modelo de dos fases para la incorporación de metales traza en lodos basándose en un modelo de adsorción-transferencia de masas. Posteriormente, el modelo de dos fases fué modificado y utilizado para el caso de transporte de masas externo e interno (Lo y Leckie, 1988a).

4 AREA DE ESTUDIO

El sedimento estudiado proviene de la zona costera frente al sitio de la Central Nucleoeléctrica Laguna Verde, Veracruz. La Central Nucleoeléctrica se encuentra en la costa del Golfo de México, aproximadamente 80 km al norte de la ciudad de Veracruz. Los coordenados son $19^{\circ}43'30''$ latitud norte y $96^{\circ}23'15''$ longitud oeste. El clima de la región es semitropical con temperatura promedio anual de 24.6°C y precipitación promedio anual de 1200 mm (Comisión Federal de Electricidad, 1979).

La Central Nucleoeléctrica Laguna Verde está construida sobre Punta Limón, que es una pequeña península de basalto con un espesor de cerca de 40 m con una altitud promedio de 18 m sobre el nivel del mar y una superficie de 4 km^2 . Cinco kilómetros al norte del sitio desemboca el río Barranca Hernández y, tres kilómetros al sur, el río El Viejón. Ambos ríos tienen una descarga moderada, principalmente durante la temporada de lluvias.

La costa representa una extensa plataforma continental con una pendiente de 1:112. La amplitud promedio de la playa es de 50 m y los depósitos presentan variaciones granulométricas desde arenas hasta arcillas. Los depósitos en la playa se originan de la erosión de las rocas basálticas y la afluencia de sedimentos. La topografía terrestre se caracteriza por la presencia de rocas ígneas que pertenecen al Eje Neo-volcánico.

El promedio anual de la temperatura del agua de mar superficial es de 26°C y la salinidad es de 36 ‰ . El periodo de mareas es diurno con una amplitud de 0.51 m.

El canal de descarga del agua de enfriamiento de las turbinas de la Central Nucleoeléctrica Laguna Verde, tiene una longitud de 1670 m y una profundidad de 2.5 m, siendo su amplitud de 50 m. El volumen de descarga será de $66\text{ m}^3/\text{seg}$ con un ángulo de descarga con respecto a la línea de costa de 45° . La distancia entre la toma de agua de enfriamiento y la descarga es aproximadamente 1500 m, y la penetración del canal mar adentro es cerca de 200 m de la línea de costa, entre las isobatas de -2 y -4 m.

El régimen de corrientes predominantes en el sitio es de corrientes sur-norte excepto durante periodos de "nortes" cuando las corrientes toman una dirección sur-este.

4.1 Obtención de las muestras

Se colectaron cinco muestras de arena de la playa y de la región costera adyacente al sitio de la Central Nucleoeléctrica Laguna Verde. Las estaciones de muestreo se eligieron basándose en las características de los depósitos (textura y color). Todas las muestras de la playa fueron superficiales con un espesor de aproximadamente 2 cm. Estas muestras fueron colectadas directamente en frascos de polietileno, previamente lavados con ácido nítrico diluido según las indicaciones de Bruland y col. (1979). Adicionalmente, se obtuvo una muestra de sedimento a 50 m de profundidad, a una distancia de 4.5 km de la descarga de agua de enfriamiento. Esta muestra se recuperó con draga Van Veen y la parte central de la muestra se guardó en frascos de polietileno de igual forma que las muestras anteriores. Las muestras se mantuvieron en su forma húmeda natural y bajo refrigeración a 4 °C hasta analizarse.

Los sedimentos fueron analizados para determinar tanto sus características físicas como sus propiedades químicas y mineralógicas y, basándose en los resultados de esos análisis, dos muestras fueron elegidas para los estudios de adsorción de cobalto: una de la toma de agua de enfriamiento a 2 m de profundidad, y otra de la plataforma continental, a una profundidad de 50 m.

En el mapa de la Fig. 4.1 se aprecia el área de estudio así como la localización de las estaciones de muestreo.

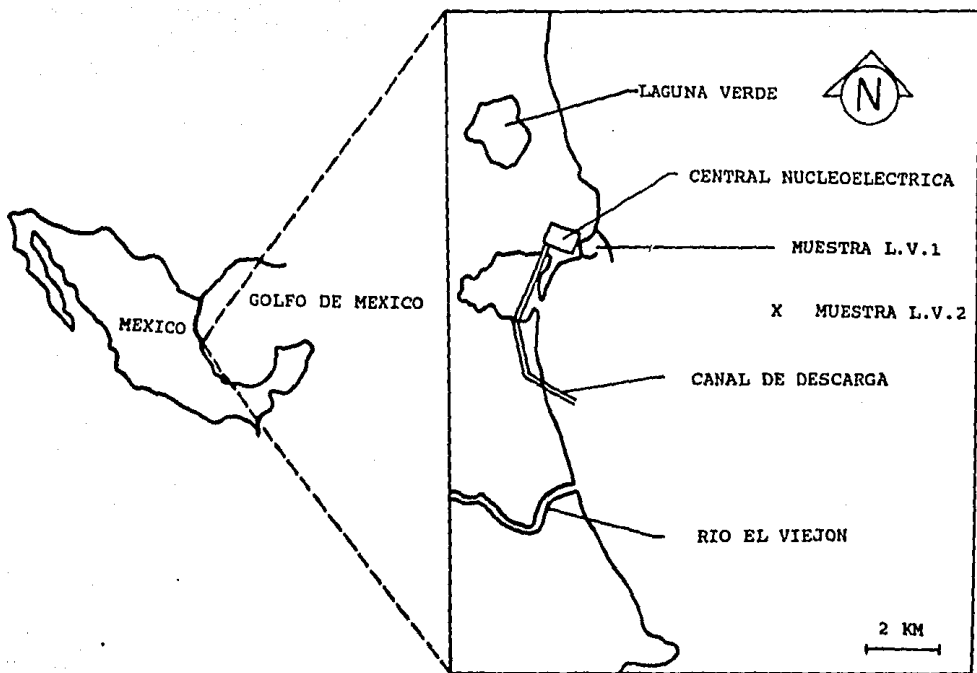


Figura 4.1. Mapa del área de estudio con estaciones de muestreo

5 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

El trabajo experimental se divide en tres partes:

- a. Caracterización física y química del sedimento
- b. Experimentos de adsorción
- c. Evaluación de modelos matemáticos para simulación de los datos experimentales.

5.1 Caracterización física de los sedimentos marinos

5.1.1 Area superficial

El área superficial depende del tamaño de las partículas, su distribución de tamaños y la morfología de las mismas. La adsorción de gases es un método ampliamente utilizado en la determinación del área específica y de distribución de tamaños de poros. El método de Brunauer, Emmett y Teller (BET) (Brunauer y col., 1938) es sin duda el método más común para determinar la superficie específica de sólidos finos y porosos. Consiste en la determinación e interpretación de la isoterma de adsorción de un gas inerte, generalmente N_2 o Kr, en su punto de ebullición.

La determinación del área superficial de algunos materiales depende del método utilizado; p.ej. en las arcillas expansivas, sus capas interiores son accesibles al agua mientras que se contraen bajo diferentes condiciones. Otros minerales pueden cambiar su estructura durante el secado previo al análisis. Dada la gran variedad de los materiales porosos y su variable comportamiento en diferentes ambientes, es evidente que la técnica analítica utilizada determina la interpretación de los datos.

Se midieron las áreas superficiales de las muestras con diferentes métodos analíticos. Adsorción de gas nitrógeno (Modelo 2100E, Micromeritics Corp.) y el modelo BET se utilizó para caracterizar el área superficial específica de cada muestra. Otro método fué el del eter monoetilico del etilén glicol (EGME) (MacKay y Robine, 1986). Una discrepancia entre las áreas superficiales obtenidas por los dos métodos es de esperarse, porque miden diferentes parámetros. Mientras que la adsorción BET se efectúa en muestras secas y con un gas, el EGME es un líquido que tiene la propiedad de expandir las arcillas de modo que también mide el área entre capas.

5.1.1.1 Método EGME

Las muestras fueron secadas a 60 °C y desgasificadas en vacío durante 12 horas al término de las cuales se saturaron con EGME. El exceso de EGME se eliminó aplicando vacío hasta llegar a un peso constante. El área superficial se obtuvo según la técnica descrita por Carter y col. (1965) y por Cihacek y Bremer (1979).

5.1.1.2 Método BET

Se midió el área superficial mediante adsorción por el método BET de Kr(gas) y también de N₂(gas) en muestras desgasificadas durante 24 horas a 140 °C, en un analizador BET de área superficial (modelo Accusorb 2100 de Micromeritics). Los resultados de presión vs. volumen fueron interpretados por la ecuación formulada por Brunauer y col. (1938) y descrita por MacKay, (1981), utilizando un procedimiento computacional.

Se utilizó adsorción de gas nitrógeno y el modelo BET para caracterizar la naturaleza porosa y el área superficial específica de los sedimentos marinos. El equipo utilizado fue el modelo Digisorb 2500 de Micromeritics. Las muestras fueron desgasificadas a 140 °C durante 24 hrs. La isoterma se obtuvo continuando el procedimiento experimental hasta 590 mm Hg. La presión de saturación de N₂(g) a la temperatura experimental fue de >595.6 mm Hg. Para el análisis de distribución de tamaños de poros se utilizó la isoterma de desadsorción donde la presión se redujo a <50 mm Hg. La ramificación de la desadsorción se cerró con la isoterma de adsorción a 195 mm Hg.

Con el análisis de la isoterma BET de múltiples puntos, se obtuvo la distribución de tamaños de poros, el volumen y el área superficial de todos los poros.

5.1.2 Morfología de las partículas

Las muestras de sedimento fueron cubiertas de plata elemental en un evaporador bajo vacío y analizadas en un microscopio electrónico de barrido, Joel modelo JSM-35, manteniendo el vacío por debajo de 10⁻⁵ torr. Se tomaron fotografías de las imágenes magnificadas con una cámara Mamiya.

5.1.3 Granulometría

Se utilizaron las técnicas sugeridas por Folk (1974) y descritas en Carranza-Edwards (1980) para el estudio granulométrico de los sedimentos, utilizando tamices para tamaños mayores de 1/16 de mm y el método de pipeta para tamaños menores. Los parámetros estadísticos se obtuvieron de acuerdo con las fórmulas presentadas por Carranza-Edwards (1980).

5.2 Caracterización química de los sedimentos marinos

5.2.1 Mineralogía

Se determinó la mineralogía de las muestras en un Difractómetro de Rayos X Siemens D 500. En una de las muestras se separaron las arcillas por suspensión repetida en un baño de ultrasonido. Agregando glicerina para expandir las arcillas fue posible detectar la presencia de minerales arcillosos. En otra muestra se separó magnetita con un imán para su posterior identificación.

Se prepararon láminas delgadas de las muestras con resina epóxica, puliéndolas con carburo de silicio de un tamaño de malla 180, 220, 320, 400, 600 y 1000 por ambos lados. La fracción de los sedimentos comprendida entre 74 y 150 μ fué separada por diferencia en densidad, en una fracción pesada y otra ligera, siendo el límite la densidad del bromoformo (2.83 g/l). Estas fracciones fueron utilizadas para la preparación de láminas pulidas y delgadas, respectivamente. Esas a su vez fueron utilizadas para identificar los minerales opacos por microscopía óptica de reflexión, y de los ligeros por microscopía de transmisión, respectivamente.

El contenido de calcita fué determinado por diferencia en peso de las muestras antes y después de una digestión suave del CaCO_3 , por adición de HCl diluido y monitoreo constante del pH para mantenerlo siempre mayor que 5.5. Ese procedimiento fué muy lento y duró de 1 a 2 semanas según la muestra tratada.

5.2.2 Estimación de la densidad de sitios superficiales

Datos de la literatura demuestran una variación en el número de sitios superficiales entre 5.5 y 20 sitios nm^{-2} para hematita (α - Fe_2O_3) (Yates, 1975; Huang y Stumm, 1973; Morimoto y col., 1969; McCafferty y Zettlemoyer, 1971). En caso de goetita (α - FeOOH), éste valor varía desde 2.56 hasta 16.8 sitios nm^{-2} (Yates, 1975; Hingston y col., 1968; Balistrieri y Murray, 1979), mientras que para oxihidróxido de hierro amorfo ($\text{am-Fe}(\text{OH})_3$), se ha encontrado una densidad de 11 sitios nm^{-2} (Yates, 1975). Para bióxido de manganeso (δ - MnO_2) el número de sitios superficiales publicado es de 220 nm^{-2} (Balistrieri y Murray, 1982a) y para sílice amorfo (am-SiO_2) este valor varía entre 4.5 y 5 sitios por nm^2 (Tyler y col., 1971; Armsted y Hockey, 1967; Abendroth, 1970; Bolt, 1957). Anatasa (TiO_2) presenta un valor de 12.2 sitios nm^{-2} (Bérubé y deBruyn, 1968) mientras que el valor para rutilo (TiO_2) varía desde 19.8 a 43 sitios nm^{-2} (Bérubé y de Bruyn, 1968; Yates, 1975).

En los cálculos con el modelo TIM de los sedimentos L.V. 1 y L.V. 2 se estimó un valor de 10 sitios nm^{-2} , basándose en el promedio de los valores publicados en la literatura para el tipo de minerales que se encuentran en estos sedimentos (ver sección 5.5).

5.2.3 Contenido de carbono orgánico

Las muestras fueron secadas a 105 $^{\circ}\text{C}$ y homogenizadas en un mortero. La materia orgánica se oxidó en ampollitas selladas, con persulfato de potasio y en una autoclave durante 4 horas a 130 $^{\circ}\text{C}$. La cantidad de CO_2 producido fué determinada por espectrometría IR en un Analizador de Carbono Dohrman.

5.2.4 Análisis elemental

La muestra L.V.1 fué sometida a un análisis por Fluorescencia de Rayos X en un Espectrómetro Siemens LC 200, con cristales LIF, PET y TIAP, para la identificación de elementos químicos con número atómico mayor o igual a 11, correspondiente al sodio.

El análisis elemental por Fluorescencia de Rayos X sufre de algunas limitaciones desde el punto de vista de la química de superficies ya que es la composición de la matriz la que predomina en los resultados más que la composición de la superficie. Para conocer la composición de las capas micrométricas que cubren las partículas de un sedimento, el análisis elemental con la microsonda es más apropiado.

La microsonda de barrido de electrones utiliza rayos X para detectar todos los elementos entre el sodio y el uranio. Una región específica de la muestra es bombardeada por electrones y emite un espectro de rayos X con las radiaciones características de cada elemento. Esta técnica analiza las superficies más que las estructuras internas. Esto hace que la preparación de las muestras sea bastante sencilla. Cuando la muestra no es un conductor, generalmente se cubre por un metal que permite la disipación de carga en el área examinada al mismo tiempo que proporciona una fuente de electrones secundarios. Con este método se identificaron algunos minerales que fueron fotografiadas para ver su estructura morfológica (ver Figs. 6.1 y 6.2). Los resultados del análisis elemental que se presentan en la Tabla 6.1, son los que se obtuvieron por Fluorescencia de Rayos X en caso del sedimento L.V. 1 y por Absorción Atómica para sedimento L.V. 2.

5.3 Método de dilución isotópica

La repartición de cobalto entre sedimento y el agua se determinó utilizando un trazador radioquímico (cobalto-57). Esa técnica se basa en la suposición de que los elementos marcados son químicamente idénticos a sus isótopos estables. Sin embargo, la equivalencia en comportamiento químico entre moléculas marcadas y estables es una suposición, cuya certeza depende de un número de factores, incluyendo la masa atómica y el tipo de reacción química estudiado. La magnitud del efecto isotópico sobre las constantes de equilibrio y las velocidades de reacción disminuye conforme se reduce la diferencia relativa en masa entre el isótopo estable y radiactivo.

Los sedimentos marinos se suspendieron en diluciones de NaCl y de agua de mar, se equilibraron con el CO₂ atmosférico con el fin de obtener saturación con respecto a la calcita. Las muestras fueron suspendidas en diferentes electrolitos en un agitador de

plataforma a 100 rotaciones por minuto, en recipientes abiertos hasta que el pH alcanzó un valor constante. Un experimento previo mostró que esa equilibración duró aproximadamente una semana.

Posteriormente se agregó cloruro de cobalto con trazas de cobalto-57. Después del tiempo deseado, los recipientes fueron pesados para estimar el contenido electrolítico exacto, se midió el pH final, y las fases sólidas y líquidas fueron separadas por centrifugación. Se transfirieron alicuotas del sobrenadante a los viales de conteo para el análisis de la actividad de cobalto-57 en un cristal de NaI(Tl) de pozo. También se analizó la actividad gamma en el sólido. La fracción adsorbida fué calculada comparando la actividad en el sobrenadante con la actividad total como referencia, según la descripción de Honeyman (1984). La diferencia en actividades representa la proporción del metal removida de la solución:

$$f = 1 - (A_t - A_b) / (A_{tot} - A_b) \quad (5-1)$$

donde 'f' es la fracción del radionúcleo adsorbido y 'A', la actividad gamma en cuentas por minuto (cpm). Los subíndices t, tot y b representan las actividades del sobrenadante, total y de fondo, respectivamente. Actividades típicas de fondo en la ventana utilizada fueron de 85-89 cpm. Esa actividad puede representar una parte significativa de la actividad del sobrenadante, especialmente cuando se presentó una alta remoción del cobalto.

Todos los reactivos fueron de grado analítico y las disoluciones se prepararon utilizando agua bidestilada y desionizada. El material utilizado fué limpiado por inmersión en baños de ácido nítrico diluido durante por lo menos tres días y posteriormente lavado repetidamente con agua desionizada.

5.4 Estudio de reversibilidad

La reversibilidad de la adsorción de Co(II) (la "desadsorción") se estudió agregando diluciones de Mg^{2+} y de agua de mar a las muestras con Co(II) adsorbido.

Co(II) 10^{-6} M reaccionó con 13.2 g/l sedimento sin calcita o 15 g/l sedimento entero, respectivamente. El tiempo de equilibración fué de 7 días. Posteriormente se midió el pH, se centrifugaron los viales con sedimento suspendido durante 15 min a 4000 rpm. Se agregó Mg^{2+} 1M, agua de mar, EDTA 0.1M o HCl 0.1M en diferentes cantidades y las suspensiones se equilibraron de 1 a 7 días, a término de los cuales se les dió el mismo tratamiento que en caso de los experimentos de adsorción.

5.5 Experimentos de titulación

James y col. (1978) y Davis y Leckie (1979) presentaron un método de doble extrapolación para determinar las constantes de acidez y de unión con los iones electrolíticos. Las constantes de acidez se pueden expresar de la siguiente manera:

$$pK_{a1}^{intr} = pH + \log \frac{\alpha_+}{1 + \alpha_+} + \frac{e\psi_0}{2.3kT} + \log \left\{ 1 + [Cl^-] K_{ci}^{intr} \exp \left(\frac{e\psi_\beta}{kT} \right) \right\} \quad (5-2)$$

$$pK_{a2}^{intr} = pH - \log \frac{\alpha_-}{1 - \alpha_-} + \frac{e\psi_0}{2.3kT} + \log \left\{ 1 + [Na^+] K_{Na}^{intr} \exp \left(\frac{-e\psi_\beta}{kT} \right) \right\} \quad (5-3)$$

donde $e, k, y T$ representan la carga fundamental, la constante de Boltzmann y la temperatura absoluta, respectivamente; K_{ci}^{intr} es la constante intrínseca de equilibrio; el término exponencial relaciona la concentración de los iones adsorbidos con la concentración en solución por la distribución de Boltzmann (ver Ec. 3-24) y α_+ y α_- son las ionizaciones fraccionales totales. Si $\psi_0 = \psi_\beta = [Na^+] = [Cl^-] = 0$, el valor de pK_{ci}^{intr} es dado por $pQ_0 - pH + \log(\alpha_+ / (1 + \alpha_+))$. Esta condición se satisface cuando $\sigma_+ = 0$ en las soluciones más diluidas. Por ese motivo se extrapolan los datos a cero fuerza iónica y cero ionización. Para evaluar las constantes de acidez, se utilizaron gráficas de pQ_0 versus $\alpha_+ + 0.1C^{1/2}$, donde 'Q' es la cociente de acidez.

Para las constantes de unión con iones electrolíticos, se supone que sólo la formación de complejos superficiales es responsable de la carga superficial observada experimentalmente (σ_+), y se pueden obtener las siguientes ecuaciones:

$$pK_{Na}^{intr} = pH - \log \frac{\alpha_-}{1 - \alpha_-} + \log [Na^+] + \frac{e\psi_0 - e\psi_\beta}{2.3kT} \quad (5-4)$$

$$pK_{Cl}^{intr} = pH - \log \frac{\alpha_+}{1 + \alpha_+} - \log [Cl^-] + \frac{e\psi_0 - e\psi_\beta}{2.3kT} \quad (5-5)$$

Las titulaciones potenciométricas de las muestras sin $CaCO_3$ se realizaron en vasos de teflón de 100 ml, a una temperatura constante de 25 °C, manteniendo el vaso de teflón en un recipiente de doble pared con circulación de agua. Tanto la circulación como la temperatura del agua fueron controlados utilizando un baño de circulación de agua. Se utilizó un imán cubierto por teflón para agitar la suspensión. Una atmósfera inerte (argón libre de CO_2) fué burbujeada por la suspensión para evitar que el CO_2 atmosférico interfiriera con la reacción.

Los sedimentos marinos sin carbonatos fueron suspendidos en agua libre de CO_2 . La suspensión se agitó con la corriente de gas inerte y a temperatura constante, durante 24 hrs. Posteriormente se agregó NaCl en cantidades calculadas para obtener la fuerza iónica deseada. Se efectuó la titulación potenciométrica, primero agregando base para aumentar el pH, luego ácido para disminuir el pH y finalmente base para aumentar el pH a su valor inicial. El experimento se repitió con la misma suspensión a otra fuerza iónica, agregando más NaCl y repitiendo el procedimiento anteriormente descrito. Los mismos experimentos se efectuaron con MgCl_2 en vez de NaCl como el electrolito de fondo.

Las adiciones de ácido y base se efectuaron utilizando micro-buretas Gilmont de alta precisión. Las buretas fueron conectadas al vaso de titulación mediante tubos de polipropileno. Un tubo capilar fué sumergido en la suspensión para minimizar la difusión de ácido o base desde la bureta hasta el vaso de reacción entre cada adición de reactivo. El pH se midió cuando la fluctuación de las lecturas fué menor que 0.05 unidades de pH por minuto. El pH se midió con un electrodo combinado de Orion (8103 Ross) utilizando un potenciómetro Beckman Expandomatic (Modelo SS-2).

En la estimación de parámetros del modelo se utilizó una densidad de 10 sitios por nm^2 . Este valor se escogió basándose en datos de la literatura. El valor de 10 parece razonable porque los valores publicados en la literatura para óxidos de hierro varían entre 2.56 sitios nm^{-2} , valor obtenido con una técnica de titulación potenciométrica (Balistrieri y Murray, 1981), y 22 sitios nm^{-2} obtenido por intercambio con tritio (Yates, 1975). Para cuarzo, los valores publicados varían entre 4.5 sitios nm^{-2} (Kent y col., 1988) y 5 sitios nm^{-2} (James y Parks, 1982).

5.6 Cálculos con el Modelo de Tres Capas, TLM

Los modelos de coordinación superficial tratan los grupos funcionales en la superficie igual que los ligandos en solución. Los iones pueden perder parte de su capa de hidratación para adsorberse específicamente, formando complejos de coordinación (de esfera interior), mientras que los iones que mantienen su capa de hidratación sólo pueden formar complejos de pares iónicos (de esfera exterior). Para cada complejo superficial, la estequiometría debe especificarse. La única diferencia al derivar las estequiometrías de los complejos superficiales, en comparación con los complejos solubles, viene del hecho de que las concentraciones de las especies en la superficie deben relacionarse con las concentraciones en solución mediante la distribución de Boltzmann. El potencial apropiado para cada capa debe incluirse en los cálculos. Los coeficientes estequiométricos del componente electrostático corresponde a la carga superficial en cada capa (las dos últimas columnas de la Tabla 5.1).

Tabla 5.1. Reacciones superficiales consideradas en los cálculos del TLM

COMPLEJOS SUPERFICIALES	COEFICIENTES ESTEQUIOMETRICOS						
	SOH	Me	H ⁺	A ⁻	C ⁺	$o^{-Fe_2/AT}$	$o^{-Fe_3/AT}$
ADSORCION CATIONICA							
Adsorción de cobalto (de esfera interior)							
1.SOH + Co ²⁺ = SOCo ⁺ + H ⁺	1	1	-1	0	0	1	1
2.SOH + Co ²⁺ + H ₂ O = SOCoOH + 2H ⁺	1	1	-2	0	0	0	0
3.SOH + Co ²⁺ + Cl ⁻ = SOCo ⁺ -Cl ⁻ + H ⁺	1	1	-1	1	0	1	-1
Adsorción de cobalto (de esfera exterior)							
4.SOH + Co ²⁺ = SO ⁻ -Co ²⁺ + H ⁺	1	1	-1	0	0	-1	2
5.SOH + Co ²⁺ + H ₂ O = SO ⁻ -CoOH ⁺ + 2H ⁺	1	1	-2	0	0	-1	1
Adsorción de sodio (de esfera exterior)							
6.SOH + Na ⁺ = SO ⁻ -Na ⁺ + H ⁺	1	0	-1	0	1	-1	1
Adsorción de protones (de esfera interior)							
7.SOH + H ⁺ = SOH ₂ ⁺	1	0	1	0	0	1	0
8.SOH = SO ⁻ + H ⁺	1	0	-1	0	0	-1	0
ADSORCION ANIONICA							
Adsorción de cloruro (de esfera exterior)							
9.SOH + Cl ⁻ + H ⁺ = SOH ₂ ⁺ -Cl ⁻	1	0	1	1	0	1	-1

El TLM tiene tres capas (ver Fig. 3.3), donde se evalúan la carga y el potencial: la capa 'o' (o capa superficial), la capa 'β', y la capa 'd' (o plano de la capa difusa). En la versión original del TLM, se permitió la unión de los protones en la capa 'o', y la de todos los demás iones en la capa 'β'. En la nueva versión del TLM de Hayes y Leckie (1986), los iones metálicos pueden formar complejos superficiales tanto en la capa 'o' (de esfera interior) como en la capa 'β' (de esfera exterior). La capa difusa (o capa 'd') representa la distancia más cercana de

aproximación de los contra-iones que balancean la diferencia en carga que resulta de la formación de complejos superficiales y las reacciones de protólisis en los hidroxilos superficiales.

En el modelo TLM modificado por Hayes y Leckie (1987), es posible la formación de complejos de coordinación y de pares iónicos. Los complejos de los iones de débil unión (álcalis y tierras alcalinas) fueron modelados como complejos de esfera exterior, mientras que la interacción con el cobalto fué modelado como complejo tanto de esfera interior como exterior. Las uniones de las bases débiles del electrolito fueron modeladas más convenientemente como complejos de esfera exterior.

El método general para modelar los datos de adsorción como función de pH fué encontrar el número mínimo de reacciones superficiales de un tipo dado (esfera interior o esfera exterior), necesario para ajustar los datos de adsorción a una fuerza iónica dada. Utilizando las mismas reacciones y la constante de adsorción de cobalto, estimada por ajuste a los datos de una fuerza iónica dada, se utilizó el TLM para simular los efectos sobre el comportamiento de adsorción de los cambios en fuerza iónica. El resultado del modelado depende de la selección del tipo de complejos superficiales, la estequiometría, y de la magnitud de la constante de unión. Las diferentes reacciones y estequiometrías consideradas en los cálculos del TLM se muestran en la Tabla 5.1.

Todos los cálculos se basan en concentraciones. La única excepción es la especificación de cálculos a pH fijo, donde se define pH y no $-\log[H^+]$. Las constantes de formación de complejos, son modificados para incluir correcciones de actividad a la fuerza iónica de los cálculos. Todas las correcciones de actividad fueron hechas con la ecuación de Davis:

$$\log f = -AZ^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1.0 + \sqrt{I}} - 0.3I \right) \quad (5-6)$$

donde 'f' es el coeficiente de actividad iónica, $A = 1.82 \times 10^6 (\epsilon T)^{-3/2}$, siendo ' ϵ ' la constante dieléctrica del agua y ' T ', la temperatura absoluta, ' Z ' es la carga iónica de la especie, e ' I ', la fuerza iónica dada por:

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 \quad (5-7)$$

donde C_i es la concentración de la especie ' i '.

La ecuación de Davis se aplica generalmente en el intervalo de $I = 0.1$ M a 0.5 M. El agua de mar tiene una fuerza iónica que corresponde a la de una disolución de NaCl 0.7 M. Se calcularon los coeficientes de actividad de las especies neutras y de iones de carga iónica desde 1 a 3, en un electrolito con la fuerza iónica igual a la del agua de mar, por la Ecuación de Davis. En

la Tabla 5.2 se presentan los coeficientes de actividad calculados junto con datos de la literatura para iones neutros, uni-, bi- y tri-valentes.

Tabla 5.2. Coeficientes de actividad para algunos iones en agua de mar

carga iónica (Z)	coeficientes de actividad (calculados)	coeficientes de actividad en agua de mar
0	1	MgCO ₃ ⁰ , CaCO ₃ ⁰ , CaSO ₄ ⁰ , NaHCO ₃ ⁰ (1.13) ¹
1	0.586	H ⁺ (0.590) ² , Na ⁺ (0.668) ³ , K ⁺ (0.625) ⁴ , F ⁻ (0.348) ⁵ , Cl ⁻ (0.666) ⁶ , OH ⁻ (0.254) ⁷ , B(OH) ₄ ⁻ (0.398) ⁸ , HCO ₃ ⁻ (0.528) ⁹
2	0.118	Ca ²⁺ (0.203) ¹⁰ , Mg ²⁺ (0.23) ¹¹ , SO ₄ ²⁻ (0.121) ¹² , CO ₃ ²⁻ (0.041) ⁹
3	0.008	PO ₄ ³⁻ (3.5x10 ⁻⁵) ¹³

(1) Garrels y Thompson, 1962; (2) Khoo y col., 1977; (3) Johnson y Pytkowics, 1979; (4) Whitfield, 1975; (5) Culberson y col., 1970; (6) Millero, 1982; (7) Dickson y Riley, 1979; (8) Byrne y Kester, 1974; (9) Pytkowicz y Hawley, 1974; (10) Morse y col., 1980; (11) Millero, 1975; (12) Culberson y col., 1978; (13) Johanson y Wedborg, 1979.

5.7 Cálculos con el modelo cinético de dos fases

Hasta la fecha, la mayoría de los estudios de adsorción en adsorbentes sólidos incluyen casi exclusivamente estudios de equilibrio. Por lo general, los resultados de los estudios de adsorción muestran una cinética de dos fases, una fase inicial rápida, seguida por un proceso más lento que se lleva a cabo a largo plazo. La segunda fase puede durar desde algunos días hasta varios meses, dependiendo de la naturaleza del sólido, para llegar a un aparente estado de equilibrio. Lo y Leckie (1988a) sugirieron que el proceso lento se debe a la difusión en estado sólido y/o difusión en microporos. Esta última explicación parece

bastante razonable para los fenómenos en materiales porosos. Debido a la rapidez típica de las reacciones de adsorción (Hayes y Leckie, 1987), la transferencia externa de masas (difusión en películas) y la transferencia interna (difusión en poros) pueden ser los procesos que limitan la velocidad de adsorción.

Para sólidos porosos, la adsorción de iones metálicos en la interfase sólido/solución puede incluir cuatro pasos consecutivos. El primero es la advección o transporte de iones a la capa hidrodinámica que rodea la interfase sólido/solución (la capa difusa en los modelos de coordinación superficial). La segunda fase es la difusión a través de la capa difusa a la capa de adsorción del sólido. Es un proceso de difusión externa, resultado de la existencia de un gradiente en concentración del adsorbato. El tercer paso es el proceso de difusión interna que permite a los iones penetrar a los sitios que se encuentran en las superficies interiores dentro de los poros. Es difícil distinguir entre los dos procesos de difusión, porque ocurren simultáneamente. El último paso es la adsorción de iones en los sitios del sólido. Este paso es rápido y generalmente no se toma en cuenta en los modelos matemáticos de velocidad.

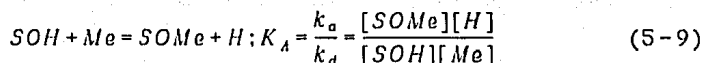
Lo y col. (1987 y 1988) desarrollaron un modelo de dos fases para describir la incorporación de metales pesados en lodos y en óxido de aluminio, basándose en un modelo de transferencia de masas y adsorción. El fenómeno de dos fases, una rápida seguida por una fase lenta, fué semejante al comportamiento de adsorción en la interfase óxido-solución (Lo y Leckie, 1988a). En el presente estudio, el modelo de dos fases ha sido utilizado para describir la transferencia de masas y se calcularon los coeficientes cinéticos correspondientes a la fase rápida y la fase lenta, los cuales se relacionaron con el transporte de masas externo e interno, respectivamente.

En un sistema perfectamente agitado, el transporte advectivo puede ser omitido, y la velocidad de transferencia de masas debido a la difusión en películas puede expresarse de la siguiente manera:

$$r_1 = -\frac{1}{V} \frac{d[Me]}{dt} = k_m S_o ([Me] - [Me]_s) \quad (5-8)$$

donde r_1 es la velocidad de transferencia del ión metálico a través de la capa difusa al plano de adsorción (mol/g x día), k_m , el coeficiente de transferencia de masas (mm/min), S_o , el área superficial específica (m²/g), V , la cantidad de sólido suspendido (g/l) y $[Me]$ y $[Me]_s$ son las concentraciones del metal disuelto y en la interfase, respectivamente.

La reacción estequiométrica de la adsorción del ión metálico en la interfase sedimento-solución puede representarse de la siguiente manera (omitiendo las cargas de las especies):



donde SOH son los sitios de adsorción; Me , el ión metálico (cobalto); $SOMe$ representa el metal adsorbido y H , los protones; k_a es la constante de velocidad de adsorción y k_d , la constante de velocidad de desadsorción (unidades $l/mol \times día$ y $1/día$, respectivamente). K_A es la constante de equilibrio de adsorción (l/mol).

En los casos donde la difusión de películas es el proceso que controla, el proceso de adsorción-desadsorción ocurrirá a condiciones de pseudo-equilibrio. Lo y col. (1988a) demostraron que la ecuación de velocidad puede expresarse como sigue:

$$\frac{d[Me]}{dt} = -k_m W S_o \left\{ \frac{([Me]_{tot} + [Me][Me]_{eq} K_A)([Me] - [Me]_{eq})}{[Me]_{tot} - [Me]_{eq} + [Me]_{eq} K_A ([Me] - [Me]_{eq})} \right\} \quad (5-10)$$

donde $[Me]_{tot}$ y $[Me]_{eq}$ representa la concentración inicial y de equilibrio del ión metálico en solución, respectivamente.

Datos de la literatura indican que los valores de K_A varían desde 10^{-5} hasta 10^{-2} l/mol (Nelson y col., 1981; Hachiya y col., 1984; Lo y Lin, 1987). Parece entonces razonable suponer que:

$$K_A [Me][Me]_{eq} \ll [Me]_{tot} \quad (5-11)$$

$$K_A [Me]_{eq} ([Me] - [Me]_{eq}) \ll [Me]_{tot} - [Me]_{eq} \quad (5-12)$$

y entonces la Ec. (5-10) puede simplificarse de la siguiente forma:

$$\frac{d[Me]}{dt} = -k_m W S_o \frac{[Me]_{tot}}{[Me]_{tot} - [Me]_{eq}} ([Me] - [Me]_{eq}) = -K_0 ([Me] - [Me]_{eq}) \quad (5-13)$$

donde

$$K_0 = \frac{k_m W S_o [Me]_{tot}}{[Me]_{tot} - [Me]_{eq}} \quad (5-14)$$

Para la fase rápida de la adsorción de ión metálico en la interfase sedimento/solución electrolítica, tanto el proceso externo de transporte de masas, como el interno, pueden ser los procesos que controlan. Por esa razón, tanto k_m como k_i (el coeficiente de transferencia de masas interna, que resulta de la difusión superficial y de poros), deben ser incluidos en el valor de K_0 . En la fase lenta, la adsorción se debe exclusivamente al transporte interno de masas (Lo y Leckie, 1988 a), y el valor de K_0 incluye únicamente el valor de k_i . Entonces, el modelo de dos fases puede expresarse como sigue:

$$[Me] = D_1 \exp(-K_{01}t) + D_2 \exp(-K_{02}t) + [Me]_{\text{eq}} \quad (5-15)$$

donde

$$K_{01} = \frac{(k_m + k_i) W S_o^2 [Me]_{\text{tot}}}{[Me]_{\text{tot}} - [Me]_{\text{eq}}} \quad (5-16)$$

y

$$K_{02} = \frac{k_i W S_i^2 [Me]_{\text{tot}}}{[Me]_{\text{tot}} - [Me]_{\text{eq}}} \quad (5-17)$$

donde S_o y S_i representan las áreas superficiales específicas externas e internas, respectivamente, y el valor de S_o es una función del tiempo.

6 RESULTADOS Y DISCUSION

6.1 Caracterización física y química de los sedimentos marinos

Las características físicas y químicas de las dos muestras de sedimento marino que fueron escogidas para esta investigación, se presentan en la Tabla 6.1. El análisis de los sedimentos por espectrometría electrónica reveló, que varios minerales se presentaron en forma de capas en las partículas. Por ese motivo, la composición química y mineralógica de los sedimentos, determinada después de tratamientos previos como extracciones selectivas o trituración de las muestras, no es representativa de la superficie de los sedimentos.

El sedimento L.V. 1 es compuesto por arenas finas de mala clasificación, es muy asimétrico hacia tamaños gruesos y extremadamente leptocúrtico. El sedimento L.V. 2 es compuesto por limos de muy mala clasificación, es casi simétrico y platicúrtico. En la tabla 6.1 se presenta la composición granulométrica de las dos muestras de sedimento marino.

Físicamente los sedimentos son muy similares, tienen una baja superficie específica y presentan poros de tipo meso y macro. La histéresis de las isotermas de adsorción-desadsorción es muy similar e indica que los poros son de tipo cilíndrico con conexión exterior. El sedimento L.V. 1 tiene poros mayores en comparación con el sedimento L.V. 2. Volumétricamente, la distribución de poros del sedimento L.V. 1 está cargada hacia los macroporos. El sedimento L.V. 2 muestra una distribución bimodal, tiene mayor mesoporosidad que el sedimento L.V. 1 y, por lo tanto, una mayor superficie específica. Los microporos ($d < 50 \text{ \AA}$) contribuyen con menos de un 20% del volumen de poros, mientras que representan un 60% del área total.

Con el microscopio electrónico de barrido se observó la gran complejidad morfológica con la que se componen las dos muestras de sedimentos marinos. Se observaron partículas lisas y otras con la superficie porosa. Un mismo mineral aparece en varias formas morfológicas como en el caso del cuarzo (Fig. 6.1) y la calcita (Fig. 6.2).

Se efectuaron titulaciones potenciométricas de suspensiones de los sedimentos sin calcita en disoluciones de NaCl y MgCl_2 , para obtener las constantes requeridas en los cálculos del modelo de coordinación superficial, TLM. Se empleó el método de extrapolación descrito por Davis y col. (1978), para determinar las constantes de acidez de los grupos superficiales de los sedimentos, y las constantes de unión con los iones electrolíticos. Este método extrapola los datos de titulación a condiciones de cero carga y potencial superficial y se supone que

la carga superficial se debe principalmente a la auto-ionización de los sitios superficiales a baja fuerza iónica y a la formación de complejos con iones electrolíticos a fuerzas iónicas altas.

Tabla 6.1. Características físicas y químicas de los sedimentos marinos

Muestra	L.V. ^a 1	L.V. 2
Profundidad (m)	2	50
Textura (%)		
grava	0.05	0.10
arena	76.7	20.0
limo	16.1	52.6
arcilla	7.15	27.3
Area superficial (m ² /g)		
método BET (N ₂)	5.80	14.26
método BET (Kr)	6.72	-
método EGME	51.1	-
Carbono orgánico (mg/g)	1.89	0.45
Mineralogía	cuarzo calcita feldespatos hematita zircón sericita limonita	cuarzo calcita magnetita montmorillonita illita clorita esmectita
% w/w CaCO ₃	14	20
Análisis elemental	Na, Mg, Al, Si, Cl, K, Ca, Ti, Mn, Fe	Na, Mg, Al, Si, Cl, K, Ca, Ti, Mn, Fe
Separación de minerales método del bromoformo		
% ligeros	97	95
% pesados	3	5

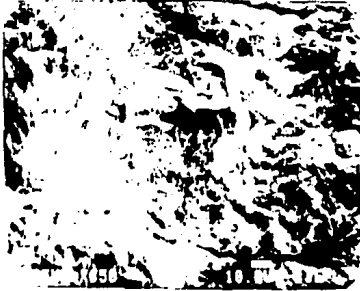


Figura 6.1a. Cuarzo. Sed.L.V.1



Figura 6.1b. Cuarzo. Sed.L.V.1



Figura 6.2a. Calcita. Sed.L.V.1



Figura 6.2b. Calcita. Sed.L.V.2

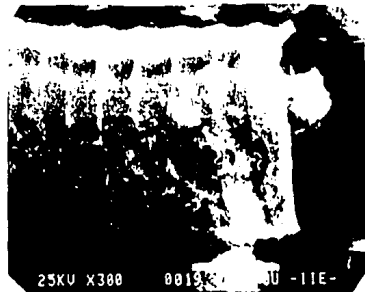


Figura 6.2c. Calcita. Sed.L.V.2

Para determinar las constantes de ionización de los grupos anfotéricos superficiales, se traza una gráfica de pQ versus $\alpha + \sqrt{C}$ (Fig. 6.3). Se efectúan dos extrapolaciones: primero, cada isopleta se extrapola a una línea vertical que pasa por \sqrt{C} . Una curva (en este caso, una recta) une los puntos y se extrapola a α_0 (la ordenada en la Fig. 6.3).

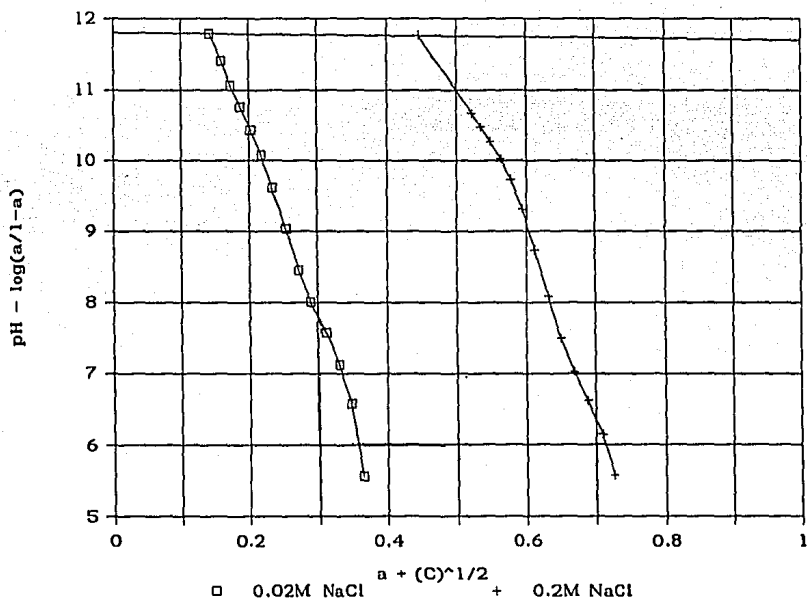


Figura 6.3. Extrapolación de los datos de titulación para obtener $\log K_{a2}$, Sed. L.V.1

En la doble extrapolación para estimar $\log K_{(Na^+)}$ en una gráfica de $pQ = pH - \log(\alpha/(1-\alpha))$ versus $\alpha - \log C$, se extrapola a las líneas verticales que pasan por el valor correspondiente a $-\log C$ (ver Fig. 6.4). Una curva (recta) a través de esos puntos se extrapola a $\log C = 0$ (la ordenada donde $C = 1M$). El valor de intersección con la ordenada es $pQ = -\log K_{(Na^+)}$.

Los valores de $\log K_i$ obtenidos por ese procedimiento de extrapolación se resumen en la Tabla 6.7. Para ambos sedimentos, las constantes de acidez de los grupos anfotéricos superficiales y de unión con iones electrolíticos fueron obtenidas por el método de extrapolación. Las constantes de asociación con $Co(II)$

se determinaron, simulando las curvas de titulación con el modelo MINEQL y ajustando los valores de $\log K_{CO}$ para optimizar el ajuste a los datos experimentales.

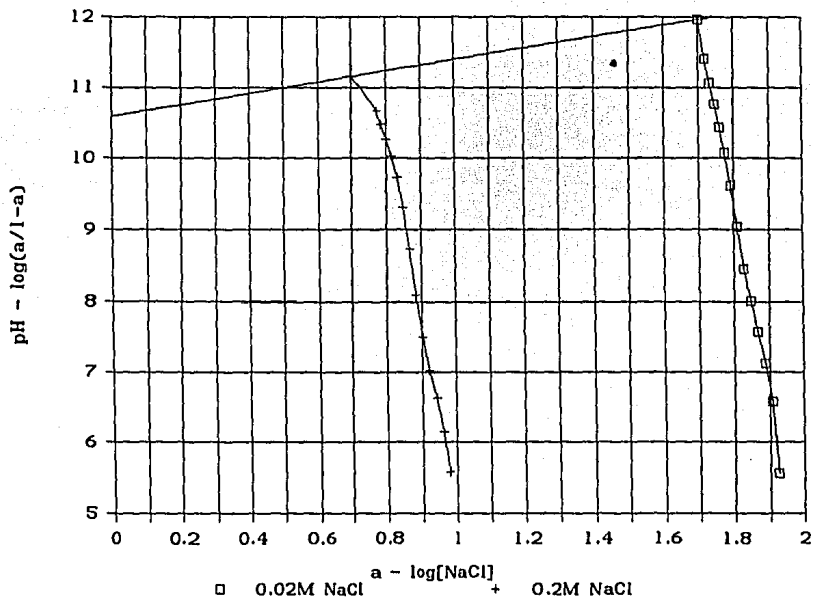


Figura 6.4. Extrapolación de los datos de titulación para obtener $\log K_{Na}$, Sed. L.V. 1

6.2 Experimentos de adsorción en función del tiempo

La Fig. 6.5 muestra la incorporación de cobalto en la presencia de diferentes cantidades del sedimento L.V. 1, suspendido en agua de mar. Se observa una incorporación que aumenta durante todo el período de duración del experimento (> 100 días). También el sedimento L.V. 1 sin calcita muestra una curva de incorporación que aumenta durante todo el período de duración del experimento (ver Fig. 6.6). Tanto el sedimento entero como el sedimento sin calcita muestran velocidades de adsorción de dos fases: una fase rápida que dura desde 5 a 11 días, dependiendo de la composición mineralógica y de la cantidad de sedimento suspendido. La fase lenta que sigue se extiende más que la duración del experimento (> 100 días). De la Fig. 6.6 se

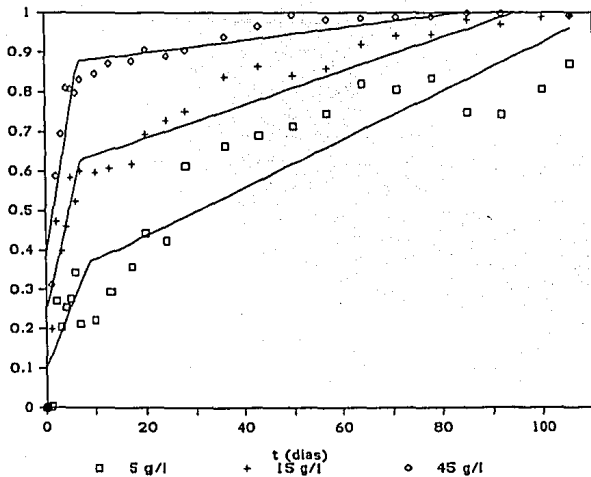


Figura 6.5. Incorporación de Co(II) por Sed. L.V. 1 en agua de mar, $p_{Co}=6$, $pH=8.3$

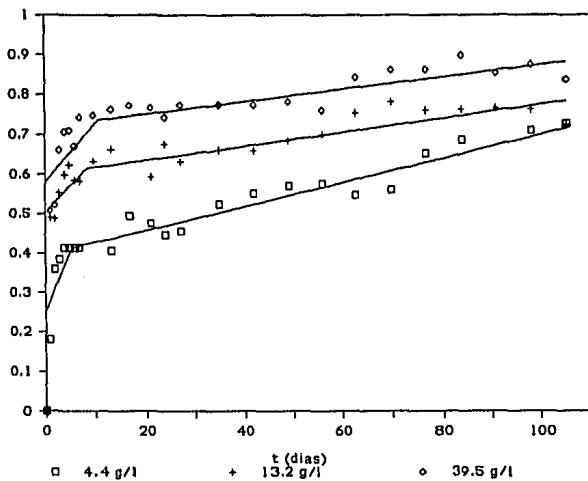


Figura 6.6. Incorporación de Co(II) por Sed. L.V. 1 sin calcita en agua de mar, $p_{Co}=6$, $pH=8.25$

observa que la duración de la fase rápida de adsorción fué más larga para el sedimento L.V. 1 sin calcita cuando menor la cantidad de sedimento suspendido.

También el sedimento L.V. 2 mostró una incorporación que aumentaba rápidamente durante los primeros 7-9 días del experimento, después de los cuales el Co(II) se seguía incorporando a menor velocidad (ver Fig. 6.7). Los experimentos de incorporación como función del tiempo sugieren que por lo menos dos diferentes mecanismos son responsables de la remoción de Co(II):

1) una reacción rápida inicial que aparentemente llega a equilibrio en un periodo de cinco a diez días, y

2) un proceso lento que no llega a equilibrio en un periodo de 100 días o más de equilibración.

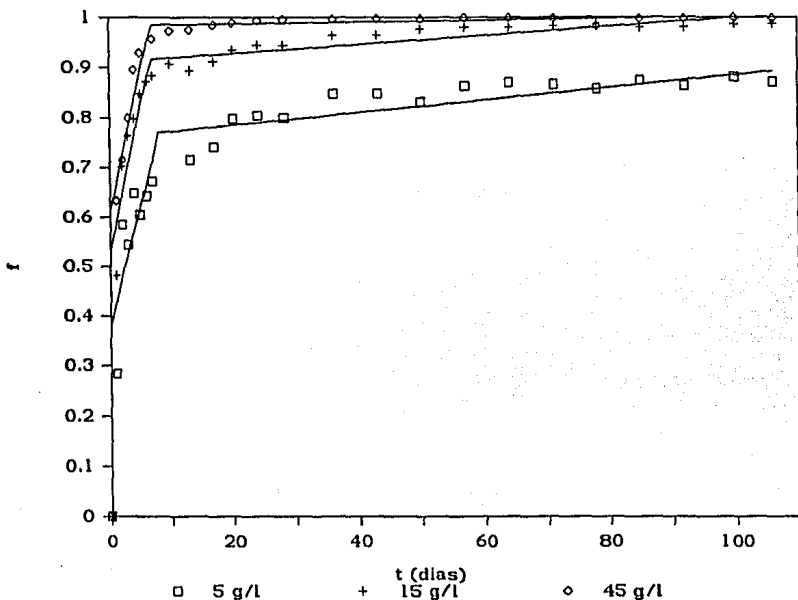


Figura 6.7. Incorporación de Co(II) por Sed. L.V.2 en agua de mar, pCo=6, pH=8.3.

Comparando las curvas de incorporación de Co(II) en los sedimentos L.V. 1 y L.V. 1 sin calcita (Fig. 6.8), se puede

observar que el sedimento entero adsorbe más Co(II) que el peso correspondiente de sedimento sin calcita. La diferencia fué de más del 10 % durante toda la fase lenta del experimento.

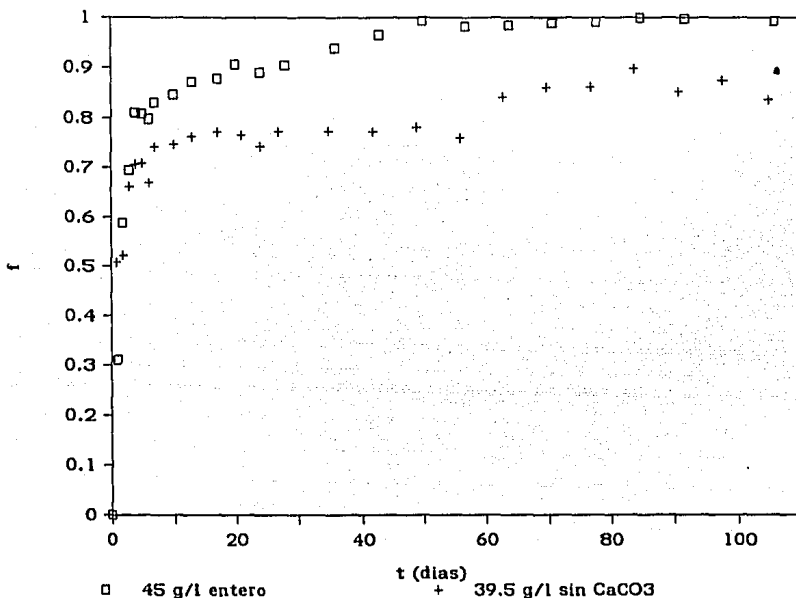


Figura 6.8. Incorporación de Co(II) en Seds. L.V. 1 y L.V. 1 sin CaCO₃ en agua de mar, pH=8.25, pCo=6

Se condujo otra serie de experimentos para conocer el efecto de la fuerza iónica sobre la incorporación de Co(II) en los sedimentos. Se equilibraron 4.4 g/l sedimento L.V. 1 sin calcita con Co(II), durante períodos que variaban desde 1 a 100 días. La gráfica de la Fig. 6.9 muestra que la fuerza iónica afecta la incorporación de Co(II) en el sedimento (0.001M vs. 0.7M NaCl). También los iones disueltos en agua de mar afectan la incorporación de Co(II) en el sedimento L.V. 1 sin CaCO₃, mostrándose una incorporación mucho más baja en este medio que en la disolución de NaCl a la misma fuerza iónica.

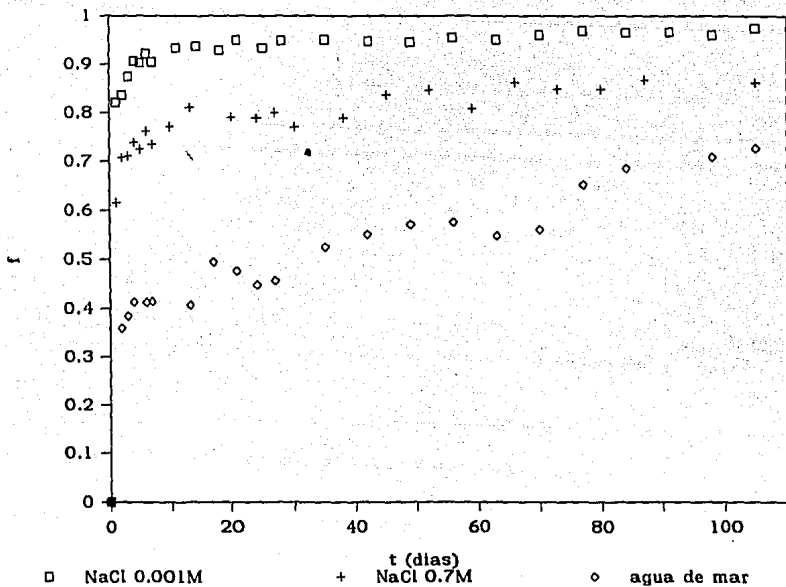


Figura 6.9. Adsorción de Co(II) en Sed. L.V. 1 sin CaCO_3 en diferentes medios, $[\text{sed}] = 4.4 \text{ g/l}$, $\text{pH} = 8.0$, $\text{pCo} = 6$

Para estudiar el efecto de los iones disueltos en agua de mar sobre la incorporación de Co(II) en los sedimentos marinos, se condujeron varios experimentos, donde los sedimentos L.V. 1 y L.V. 1 sin CaCO_3 fueron equilibrados con Co(II) en diluciones de agua de mar (14.3, 28.6, 71.4 %). Las curvas de incorporación como función del tiempo (Figs. 6.10 y 6.11) muestran una disminución conforme se aumenta la concentración de agua de mar. El sedimento L.V. 1 sin calcita adsorbió menos Co(II) que el sedimento L.V. 1 entero, aunque las curvas continuaron incrementándose durante todo el experimento.

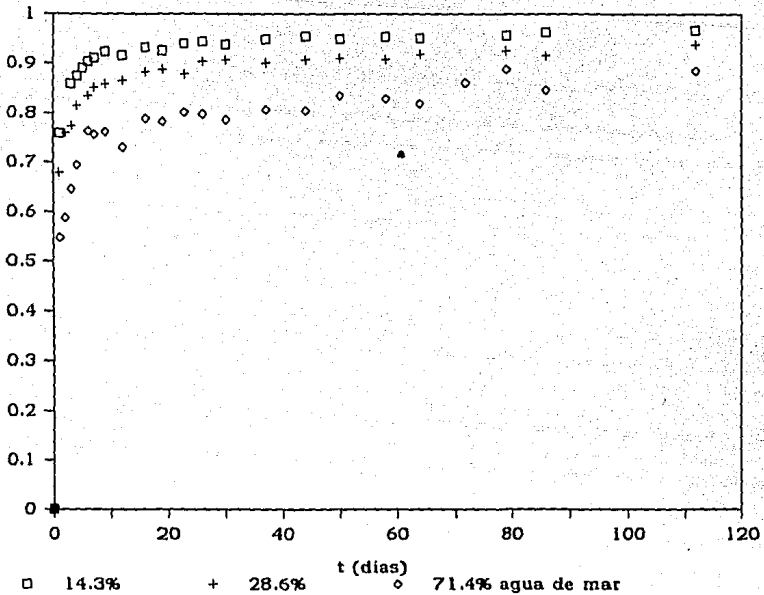


Figura 6.10. Adsorción de Co(II) en Sed. L.V. 1 en diluciones de agua de mar, pSOH=2.8, pCo=6, pH=8.25

Varios autores han señalado el efecto de cationes mayores en el agua de mar, sobre la incorporación de metales traza, posiblemente por competencia por los mismos sitios o por impedimento electrostático, al encontrarse los cationes mayores dentro de la doble capa eléctrica adyacente a la superficie sólida (Balistrieri y Murray, 1982b). Especialmente el ión magnesio parece tener considerable efecto sobre la incorporación de algunos cationes traza en solución. Por ese motivo se estudió el efecto de agregar diferentes concentraciones de ión magnesio a las suspensiones de sedimentos marinos en disoluciones de NaCl, manteniendo la fuerza iónica constante a 0.1 M (Figs. 6.11-6.13). Se puede observar que la incorporación de Co(II) disminuyó en un 20 % después de 24 horas, y 14 % después de 87 días de equilibración, al aumentar la concentración de magnesio total en un factor de diez.

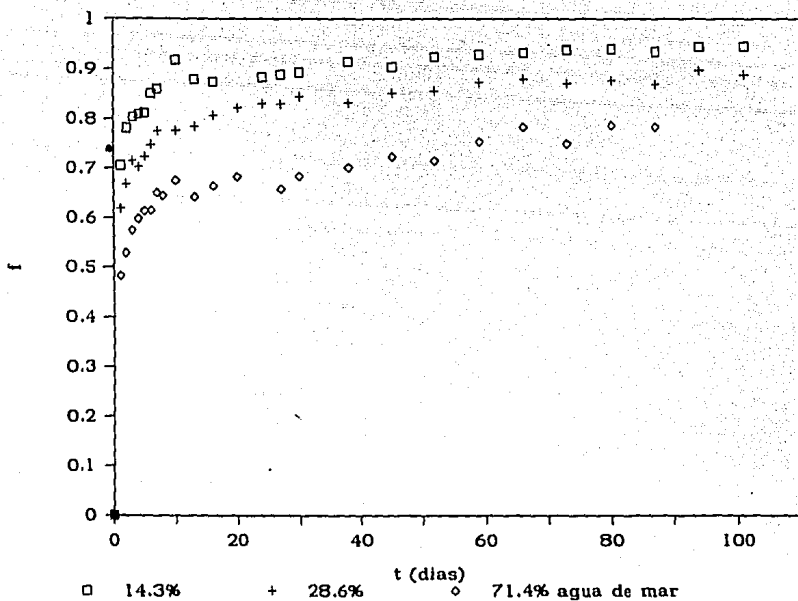


Figura 6.11. Adsorción de Co(II) en Sed. L.V. 1 sin CaCO_3 en diluciones de agua de mar, $\text{pSOH}=2.6$, $\text{pCo}=6$, $\text{pH}=8.15$

Para sedimento L.V. 2, la disminución en adsorción debido a la presencia de ión magnesio en disolución fué menor que para sedimento L.V. 1. Este resultado está de acuerdo con los resultados del estudio de adsorción de cobalto a diferentes fuerzas iónicas, donde se puede deducir que el Co(II) adsorbe en el sedimento L.V. 1 como complejos de esfera exterior mientras que la adsorción en sedimento L.V. 2 ocurre como formación de complejos de esfera interior (ver sección 6.5).

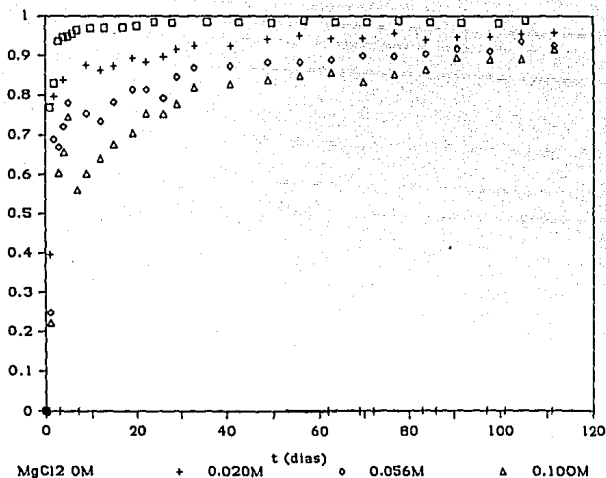


Figura 6.12. Adsorción de Co(II) en Sed. L.V. 1, variable $[Mg^{2+}]$, pSOH=2.8, I=0.7M, pH=8.3, pCo=6

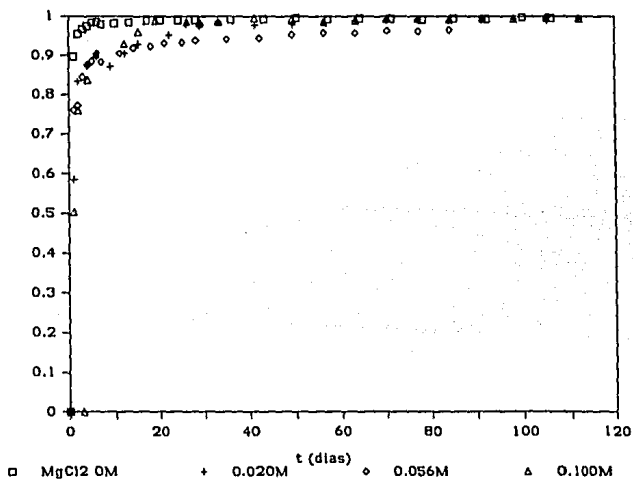


Figura 6.13. Adsorción de Co(II) en Sed. L.V. 2, variable $[Mg^{2+}]$, pSOH=2.45, I=0.7M, pH=8.3, pCo=6

6.3 Modelo cinético de dos fases

Se analizaron ocho conjuntos de experimentos de adsorción de los sedimentos L.V. 1, L.V. 1 sin calcita y L.V. 2, en NaCl 0.7 M y en agua de mar. Se varió la cantidad de sólido suspendido y la concentración de cobalto disuelto. Las Figs. 6.5 a 6.7 y 6.14 a 6.18 muestran los resultados de la adsorción de cobalto. De nuevo se puede observar que la presencia de iones disueltos en agua de mar, es un factor importante que disminuye la adsorción de iones metálicos en los sedimentos marinos. La forma de las curvas de adsorción versus tiempo, fué semejante para todas las condiciones experimentales. Existe un patrón de dos fases: una fase rápida que se lleva a cabo en aproximadamente una semana, y una fase lenta que no alcanza equilibrio en más que 100 días de duración del experimento. La extensión en tiempo de la fase rápida es más larga que la encontrada para adsorbentes no porosos y para algunos adsorbentes porosos como el óxido de aluminio (Lo y Leckie, 1988a).

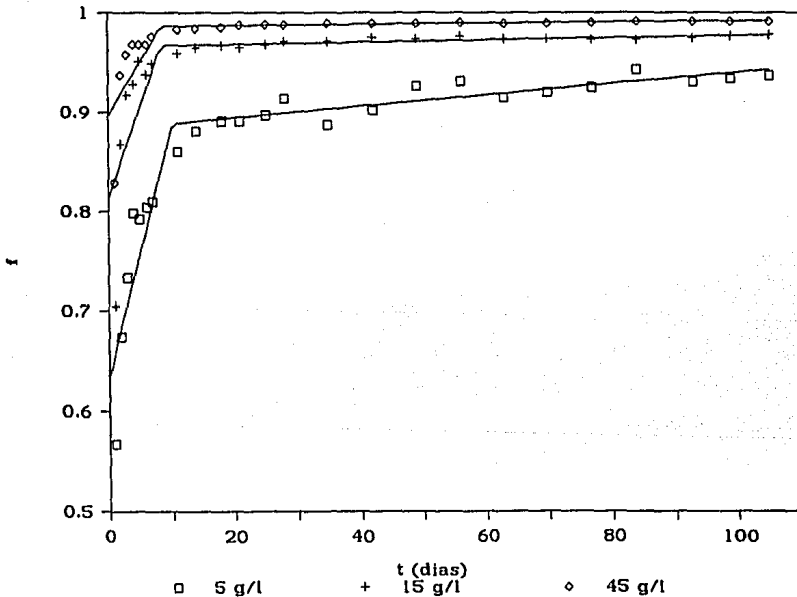


Figura 6.14. Adsorción de Co(II) en Sed. L.V.1 en NaCl, pCo=5, I=0.7M, pH=8.4

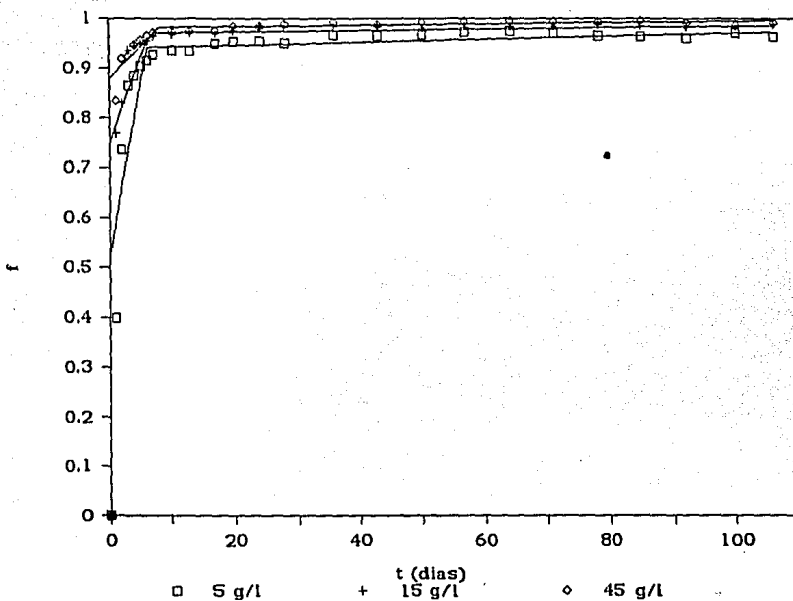


Figura 6.15. Adsorción de Co(II) en Sed. L.V.1 en NaCl, $p_{Co}=6$, $I=0.7M$, $pH=8.3$

Las líneas en las Figs. 6.5 a 6.7 y 6.14 a 6.18 representan los resultados del modelado de dos fases. Los coeficientes de transferencia de masas/adsorción de la fase rápida, K_{01} , y de la fase lenta, K_{02} , fueron calculados con la Ec. 5-15 por el método de los mínimos cuadrados, y los resultados se muestran en las Tablas 6.2-6.4. Se puede observar que los coeficientes de adsorción/transferencia de masas de la fase rápida (K_{01}) exceden con aproximadamente dos órdenes de magnitud los de la fase lenta (K_{02}) en NaCl 0.7 M. En agua de mar K_{01} sólo excede a K_{02} con aproximadamente un orden de magnitud.

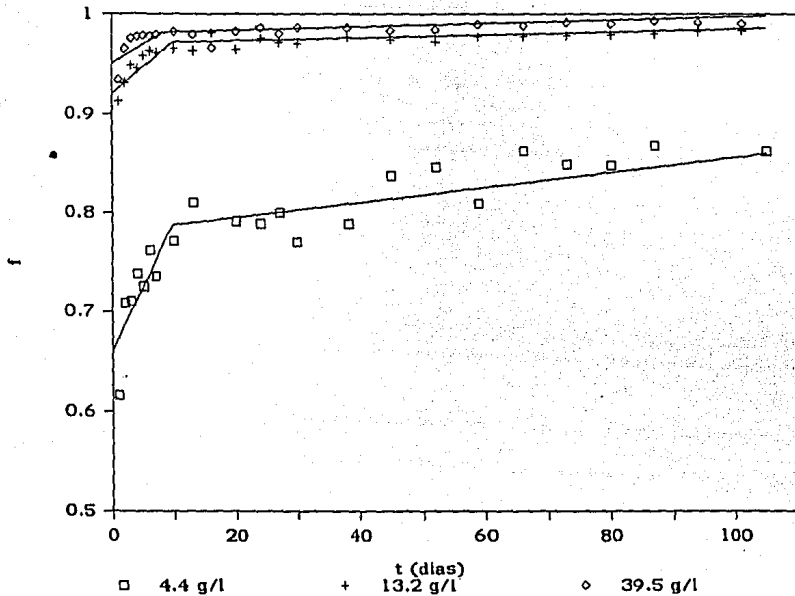


Figura 6.16. Adsorción de Co(II) en Sed. L.V.1 sin calcita en NaCl, $p_{Co}=6$, $I=0.7M$, $pH=8.3$

Las Tablas 6.5 y 6.6 presentan los coeficientes de transferencia de masas en película e interna, calculados con las Ecs. 5-16 y 5-17. Las áreas específicas externas e internas fueron calculadas utilizando la distribución de área de poros, tomando como límite los poros de 57.5 Å, valor donde se encuentra el valle de la distribución bimodal. Comparando los resultados para los dos tipos de sedimento, se puede observar que tanto el coeficiente de transferencia de masas externo, k_m , como el de transferencia de masas interno, k_i , es constantemente mayor para sedimento L.V. 1 que para sedimento L.V. 2.

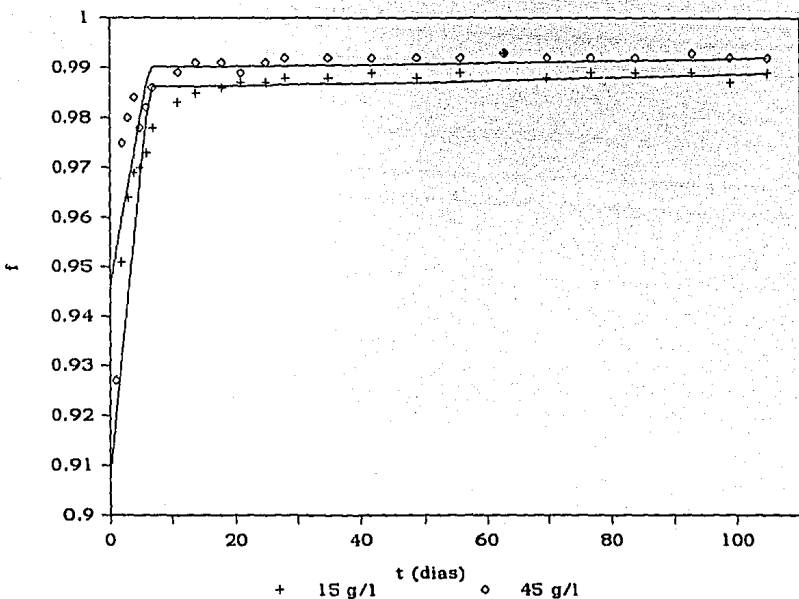


Figura 6.17. Adsorción de Co(II) en Sed. L.V.2 en NaCl, $pCo=5$, $I=0.7M$, $pH=8.4$

En caso de la adsorción de cobalto en el sedimento L.V. 1, los valores de k_m exceden a los de k_i con un factor de aproximadamente 2 órdenes de magnitud en las disoluciones de NaCl. En agua de mar, k_m sólo excede a k_i por un factor de aproximadamente 1.5 en suspensiones de 5 g/l sedimento L.V. 1, aumentándose este valor al aumentarse la cantidad de sólido suspendido. Para sedimento L.V. 2 el factor k_m/k_i varía entre 1 y 2 órdenes de magnitud, nuevamente observándose una mayor diferencia entre k_m y k_i tanto en disoluciones de NaCl 0.7M como en agua de mar.

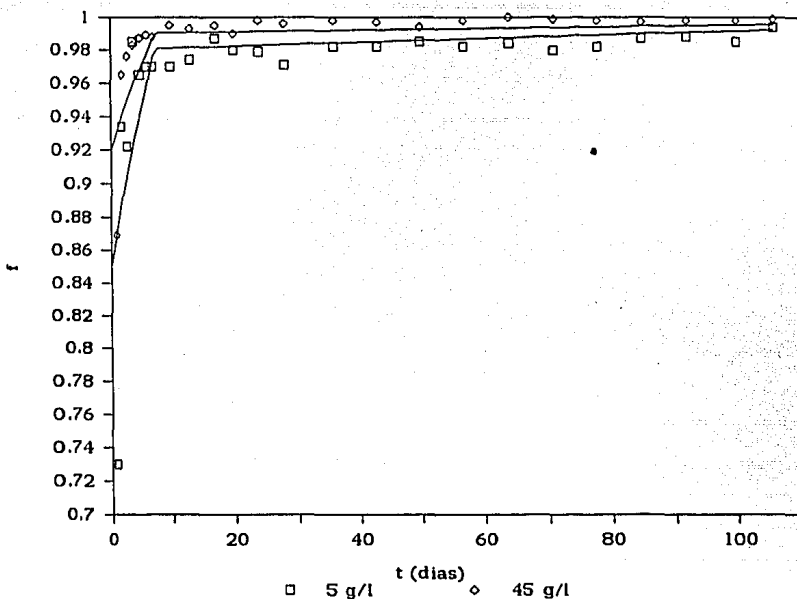


Figura 6.18. Adsorción de Co(II) en Sed. L.V.2 en NaCl, $pCo=6$, $I=0.7M$, $pH=8.4$

Tanto los valores de k_i como los de k_m son mayores para el sedimento L.V. 1 que los valores correspondientes en sedimento L.V. 2, variando esta diferencia entre los valores de k_i y de k_m desde 0 a 1 orden de magnitud.

Se utilizaron tres niveles de concentración de sedimentos marinos, en el caso de los sedimentos enteros L.V. 1 y L.V. 2: 5, 15 y 45 g/l y en sedimento L.V. 1 sin calcita: 4.4, 13.2 y 39.5 g/l. Lo y Leckie (1988a) mencionan que, bajo las mismas condiciones físicas y químicas, los coeficientes de transferencia de masas deben ser iguales para diferentes condiciones de concentración del sólido. Aquí se observa que tanto en el caso de los coeficientes de transferencia de masas internos como en el de los externos, existe una tendencia a disminuir los coeficientes al aumentarse la concentración del sedimento.

Honeyman (1984) investigó el efecto de la concentración sólida sobre la adsorción en sistemas de un sólo adsorbente. La magnitud de la adsorción catiónica y aniónica a altas concentraciones del adsorbente difiere de aquella a bajas concentraciones del adsorbente. Esto se debe a las interacciones entre partículas, que aumentan al aumentarse la concentración del adsorbente.

Tabla 6.2. Coeficientes de transferencia de masas-adsorción. Sed. L.V. 1

medio	[Co] _{tot} M	[sed] g/l	[Co] _{eq} M, fase rápida	K ₀₁ x10 ² día ⁻¹	r	[Co] _{eq} M, fase lenta	K ₀₂ x10 ⁴ día ⁻¹	r
NaCl 0.7 M	10 ⁻⁵	5	7.79x10 ⁻⁶	3.74	.89	5.51x10 ⁻⁷	6.49	.74
	10 ⁻⁵	15	8.40x10 ⁻⁷	3.24	.80	2.66x10 ⁻⁷	1.34	.83
	10 ⁻⁵	45	1.88x10 ⁻⁷	1.80	.75	8.54x10 ⁻⁸	0.65	.85
NaCl 0.7 M	10 ⁻⁶	5	6.40x10 ⁻⁸	7.09	.72	2.70x10 ⁻⁸	3.08	.64
	10 ⁻⁶	15	3.10x10 ⁻⁸	3.45	.86	1.66x10 ⁻⁸	1.45	.68
	10 ⁻⁶	45	2.70x10 ⁻⁸	1.90	.81	5.58x10 ⁻⁹	1.61	.67
agua de mar	10 ⁻⁶	5	7.51x10 ⁻⁷	3.02	.61	1.26x10 ⁻⁷	60.7	.88
	10 ⁻⁶	15	5.00x10 ⁻⁷	5.32	.84	1.00x10 ⁻⁸	42.1	.95
	10 ⁻⁶	45	2.56x10 ⁻⁷	7.46	.86	1.00x10 ⁻⁹	15.8	.90

Tabla 6.3. Coeficientes de transferencia de masas-adsorción. Sed. L.V. 1 sin calcita

medio	[Co] _{tot} M	[sed] g/l	[Co] _{eq} M, fase rápida	K ₀₁ x10 ² día ⁻¹	r	[Co] _{eq} M, fase lenta	K ₀₂ x10 ⁴ día ⁻¹	r
NaCl 0.7 M	10 ⁻⁶	4.4	2.08x10 ⁻⁷	1.32	.80	1.39x10 ⁻⁷	7.60	.67
	10 ⁻⁶	13.2	2.62x10 ⁻⁸	0.54	.73	1.44x10 ⁻⁸	1.47	.73
	10 ⁻⁶	39.5	1.13x10 ⁻⁸	0.39	.71	9.00x10 ⁻⁹	1.73	.77
agua de mar	10 ⁻⁶	4.4	5.41x10 ⁻⁷	2.99	.72	2.79x10 ⁻⁷	30.3	.95
	10 ⁻⁶	13.2	2.26x10 ⁻⁷	2.07	.84	2.15x10 ⁻⁷	17.5	.84
	10 ⁻⁶	39.5	1.34x10 ⁻⁷	3.73	.76	1.17x10 ⁻⁷	15.4	.85

Posibles causas de este fenómeno incluyen las interacciones físicas entre las dobles capas eléctricas de partículas adyacentes, fenómenos de coagulación, disolución parcial y la adsorción o precipitación de un adsorbente sobre el otro (Kent y col., 1989).

Tabla 6.4. Coeficientes de transferencia de masas-adsorción. Sed. L.V. 2

me- dio	[Co]tot M	[sed] g/l	[Co]eq M, fase rápida	K ₀₁ x10 ² día ⁻¹	r	[Co]eq M, fase lenta	K ₀₂ x10 ⁴ día ⁻¹	r
NaCl 0.7M	10 ⁻⁵	15	1.40x10 ⁻⁷	0.68	.71	7.53x10 ⁻⁸	0.24	.66
	10 ⁻⁵	45	1.50x10 ⁻⁷	0.67	.82	7.63x10 ⁻⁸	0.23	.60
NaCl 0.7 M	10 ⁻⁶	5	3.0x10 ⁻⁸	1.80	.62	7.60x10 ⁻⁹	1.17	.67
	10 ⁻⁶	15	1.9x10 ⁻⁸	0.70	.55	0.65x10 ⁻⁹	0.88	.79
	10 ⁻⁶	45	5.0x10 ⁻⁹	0.96	.68	4.50x10 ⁻⁹	0.52	.62
agua de mar	10 ⁻⁶	5	1.54x10 ⁻⁷	4.78	.76	1.08x10 ⁻⁷	9.03	.79
	10 ⁻⁶	15	6.60x10 ⁻⁸	5.81	.72	1.30x10 ⁻⁸	8.36	.83
	10 ⁻⁶	45	1.10x10 ⁻⁸	5.63	.63	1.00x10 ⁻⁹	1.86	.66

Tabla 6.5. Coeficientes de transferencia de masas externa e interna. Sed. L.V.1 sin calcita

medio	[Co]tot, M	[sed], g/l	k _m x10 ⁴ mm/día	k _i x10 ⁶ mm/día
NaCl 0.7 M	10 ⁻⁶	4.4	9.87	37.6
	10 ⁻⁶	13.2	1.69	3.16
	10 ⁻⁶	39.5	0.41	1.25
agua de mar	10 ⁻⁶	4.4	12.0	143
	10 ⁻⁶	13.2	4.93	29.9
	10 ⁻⁶	39.5	3.43	9.89

Tabla 6.6. Coeficientes de transferencia de masas externa e interna. Sed. L.V.1 y 2

		Sedimento L.V. 1		Sedimento L.V. 2		
medio	[Co] _{tot} M	[sed] g/l	k _m ×10 ⁴ mm/día	k _i ×10 ⁶ mm/día	k _m ×10 ⁴ mm/día	k _i ×10 ⁶ mm/día
NaCl 0.7 M	10 ⁻⁵	5	6.77	35.2	-	-
	10 ⁻⁵	15	8.50	2.58	0.79	0.19
	10 ⁻⁵	45	1.69	0.41	0.26	0.06
NaCl 0.7 M	10 ⁻⁶	5	57.0	17.2	6.09	2.72
	10 ⁻⁶	15	9.58	2.73	0.80	0.69
	10 ⁻⁶	45	1.76	1.02	0.37	0.14
agua de mar	10 ⁻⁶	5	7.73	305	14.0	18.8
	10 ⁻⁶	15	10.2	79.8	6.28	6.43
	10 ⁻⁶	45	6.37	10.1	2.16	0.48

Se estudió el efecto de la concentración de [Co]_{tot}, variando ésta entre 10⁻⁶M y 10⁻⁵M. A mayor concentración de ión metálico se encontró una adsorción fraccional más baja aunque la concentración total de ión metálico adsorbido fué mayor (ver Tablas 6.2 y 6.4 y Figs. 6.14, 6.15, 6.17 y 6.18). No se encontró un patrón definido en la variación de los coeficientes de transferencia de masas externa ni interna para la adsorción de cobalto en los sedimentos marinos.

Para estudiar el efecto de iones electrolíticos sobre la adsorción de cobalto en los sedimentos, se utilizó la misma fuerza iónica de NaCl 0.7M y agua de mar. Se encontró que los valores para k_i son siempre mayores en agua de mar con respecto a los valores encontrados para el transporte interno en soluciones de NaCl, indicando ese resultado que los cationes mayores que parcialmente inhiben la adsorción de cobalto durante la fase rápida, por adsorción en los sitios superficiales o por efecto electrostático, fueron desplazados por el cobalto durante la fase lenta de la adsorción.

6.4 Resultados de los experimentos de desadsorción

Se desarrollaron experimentos de desadsorción con los sedimentos donde el Co(II) se había adsorbido con anterioridad. Para ésto se estudió tanto el efecto de Mg²⁺ a diferentes concentraciones como el de diluciones de agua de mar.

En el caso de sedimento L.V. 1 se pudo observar una mayor tendencia a la desadsorción de Co(II) cuando se había eliminado previamente el carbonato de calcio (Fig. 6.20) en comparación con el sedimento entero (Fig. 6.19), al agregar Mg^{2+} en concentraciones de 0.003, 0.018 y 0.056M. Este mismo efecto podía observarse también en diluciones de 9.5, 23.8 y 47.6 % de agua de mar (ver Figs. 6.21 y 6.22).

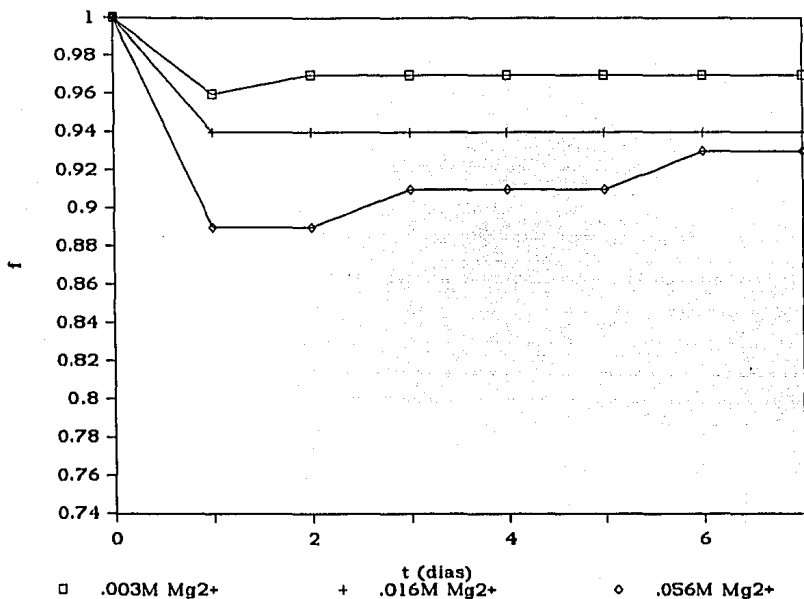


Figura 6.19. Desadsorción de Co(II) en Sed. L.V. 1 en presencia de Mg^{2+} , $p_{Sitios}=2.8$; $p_{Co}=6$; $pH=8.3$.

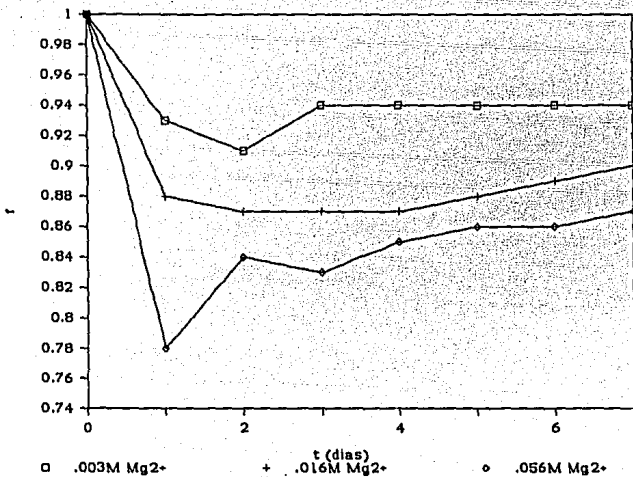


Figura 6.20. Desadsorción de Co(II) en Sed. L.V. 1 sin calcita en presencia de Mg²⁺, pSitios=2.6; pCo=6; pH=8.3.

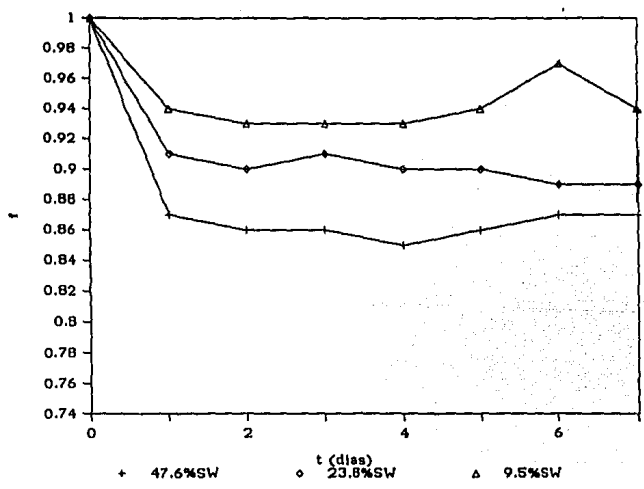


Figura 6.21. Desadsorción de Co(II) en Sed. L.V. 1 en agua de mar, pSitios=2.8; pCo=6; pH=8.2.

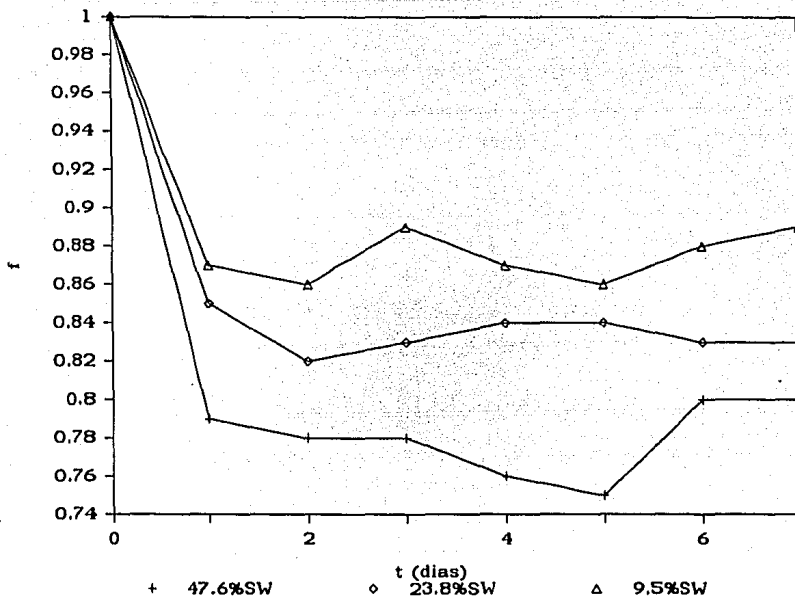


Figura 6.22. Desadsorción de Co(II) en Sed. L.V. 1 sin calcita en agua de mar, pSitios=2.6; pCo=6; pH=8.1.

La desadsorción de Co(II) en sedimento L.V. 1 en presencia de Mg^{2+} es ligeramente mayor que la desadsorción en sedimento L.V. 2 (ver Figs. 6.19 y 6.23). Sin embargo, la presencia de diluciones de agua de mar causa una desadsorción mucho mayor en el caso del sedimento L.V. 1 comparado con el sedimento L.V. 2 (ver Figs. 6.21 y 6.24).

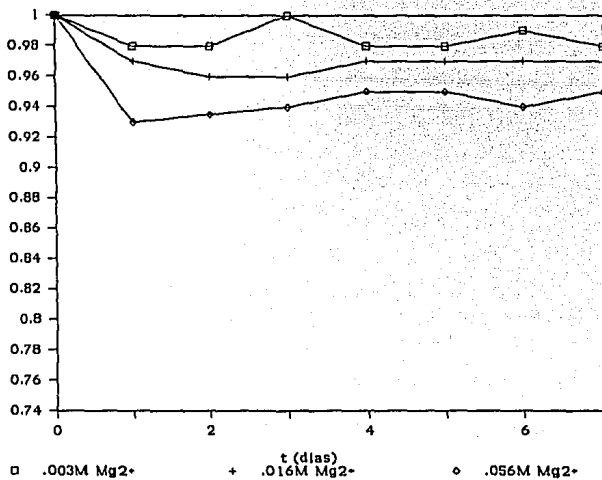


Figura 6.23. Desadsorción de Co(II) en Sed. L.V. 2 en presencia de Mg²⁺. pSitios=2.45; pCo=6; pH=8.3.

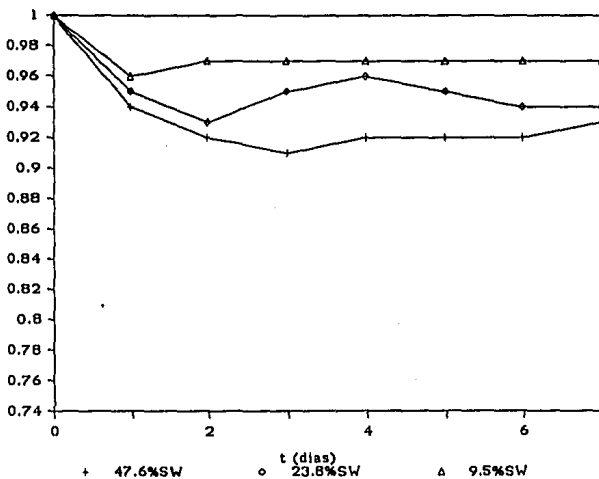


Figura 6.24. Desadsorción de Co(II) en Sed. L.V. 2 en agua de mar, pSitios=2.45; pCo=6; pH=8.2.

6.5 Simulación con el Modelo de Tres Capas, TLM

Se estudió la dependencia con respecto a la fuerza iónica de la adsorción de Co(II) en los sedimentos marinos. Se observaron dos tendencias: en el caso de adsorción de Co(II) en sedimento L.V.1, la posición del eje de adsorción se desplazó como función de la fuerza iónica (Fig. 6.25). En caso del sedimento L.V.2, la fuerza iónica tuvo poco efecto sobre la posición del eje de adsorción (Fig. 6.26).

El efecto de la fuerza iónica sobre la adsorción es indicativa de la afinidad de unión relativa con un ión dado. Como se demostrará en los resultados del modelado con TLM, la fuerza iónica puede interpretarse en términos del tipo de complejo superficial formado. Ninguna o poca dependencia de la adsorción con cambios en fuerza iónica es indicativa de la formación de uniones fuertes de coordinación (de esfera interior). Por otro lado, un desplazamiento en el eje de adsorción indica la formación de pares iónicos más débiles (de esfera exterior).

El efecto competitivo de los iones electrolíticos depende de la fuerza de unión con los iones que adsorben en la interfase sedimento/solución y de la fuerza iónica de los electrolitos de fondo. Como la adsorción del cobalto en sedimento L.V. 1 mostró una más débil unión que en sedimento L.V. 2 (ver Figs. 6.25 y 6.26), se esperaría un mayor efecto debido a la presencia de iones en agua de mar en caso de la adsorción en sedimento L.V. 1.

Las constantes de acidez de los grupos hidroxilo superficiales de los sedimentos marinos se aprecian en la Tabla 6.7. Las constantes termodinámicas utilizadas en los cálculos de la especiación en solución son las que se enlistaron en las Tablas 3.4, 3.5 y 3.6.

Los resultados de los cálculos con el modelo SIGMA (MINEQL+TLM) se presentan en las Figs. 6.25 y 6.26 para los sedimentos L.V. 1 y L.V. 2, respectivamente. Se encontraron las constantes de coordinación con el cobalto y se encontró que el mejor ajuste a los datos experimentales se obtuvo considerando que el Co^{2+} se adsorbe como CoOH^+ de esfera exterior en sedimento L.V. 1. En caso del sedimento L.V. 2, la simulación de la adsorción tanto de Co^{2+} como de CoOH^+ , ambos de esfera interior, ajustaba bien a los datos experimentales. En realidad, la adsorción es más probablemente una combinación de ambas reacciones.

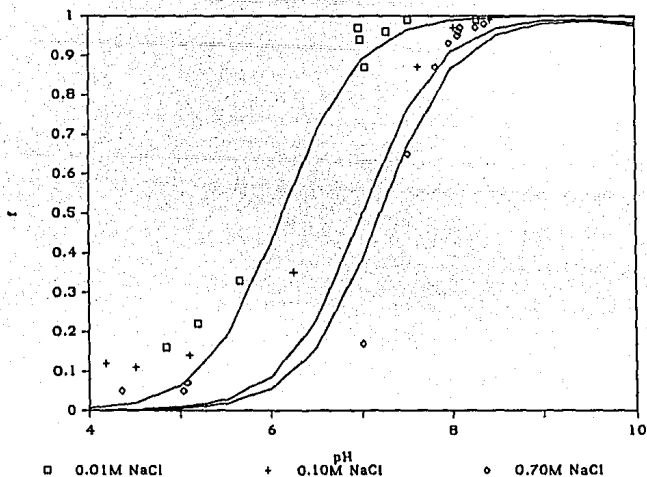


Figura 6.25. Adsorción de Co(II) en Sed. L.V. 1 sin CaCO_3 .
Variable pH, $\text{pSOH}=2.5$, $\text{pCo}=6$

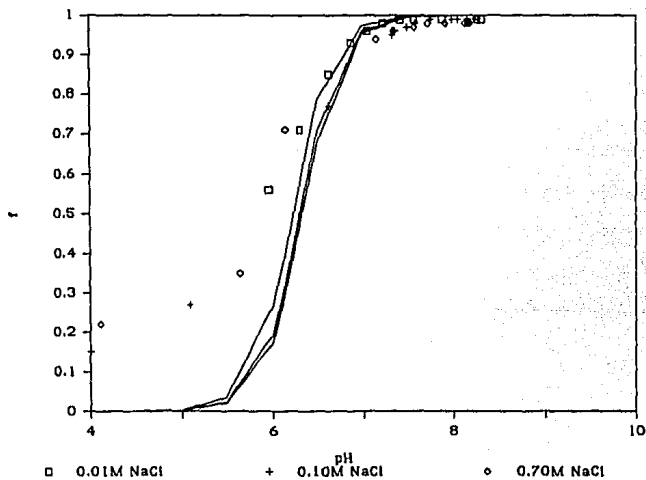


Figura 6.26. Adsorción de Co(II) en Sed. L.V. 2 sin CaCO_3 ,
variable pH, $\text{pSOH}=2.3$, $\text{pCo}=6$

Tabla 6.7. Constantes de las reacciones superficiales de los sedimentos marinos

Muestra	L.V.1	L.V.2
Reacción	log K	log K
$\text{SOH}_2^+ = \text{SOH} + \text{H}^+$	-7.8±0.4	-6.8±0.4
$\text{SOH} = \text{SO}^- + \text{H}^+$	-11.8±0.4	-10.8±0.4
$\text{SOH} + \text{Na}^+ = \text{SO}^- - \text{Na}^+ + \text{H}^+$	-5.2±0.4	-7.4±0.4
$\text{SOH} + \text{H}^+ + \text{Cl}^- = \text{SOH}_2^+ - \text{Cl}^-$	7.9±0.4	6.2±0.4
$\text{SOH} + \text{Mg}^{2+} = \text{SO}^- - \text{Mg}^{2+} + \text{H}^+$	-10.6±0.4	-11.3±0.4
$\text{SOH} + \text{Co}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{SO}^- - \text{CoOH}^+ + 2\text{H}^+$	-10.2±0.3	-
$\text{SOH} + \text{Co}^{2+} = \text{SOCo}^+ + \text{H}^+$	-	-1.5±0.1
$\text{SOH} + \text{Co}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{SOCoOH}^+ + 2\text{H}^+$	-	-10.0±0.1

Para ilustrar el uso del modelo SIGMA para simular otras condiciones, se incorporó Mg^{2+} a la concentración que se encuentra en el agua de mar (ver Figs. 6.27 y 6.28). Los símbolos en estas figuras representan los resultados de los cálculos con el modelo SIGMA.

Se observa un mayor efecto en la adsorción de Co(II) en sedimento L.V. 1 sin calcita debido a la presencia de Mg^{2+} en el sistema comparado con el sedimento L.V. 2. La curva de adsorción se desplaza con aproximadamente una unidad de pH hacia pH mayor en caso de sedimento L.V. 1, mientras que la adsorción en el sedimento L.V. 2 prácticamente no sufre ningún efecto debido a la presencia de Mg^{2+} . El resultado de la simulación concuerda con lo observado en los experimentos de adsorción como función del tiempo (ver Figs. 6.12 y 6.13).

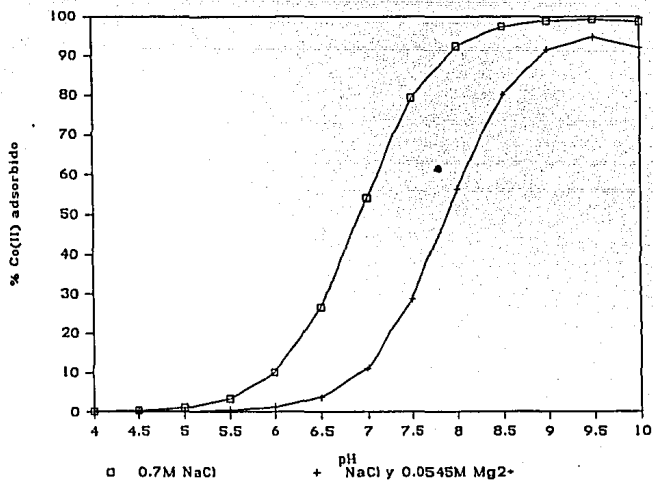


Figura 6.27. Adsorción de Co(II) en Sed. L.V. 1. Simulación con SIGMA. pSitios=2.6, pCo=6

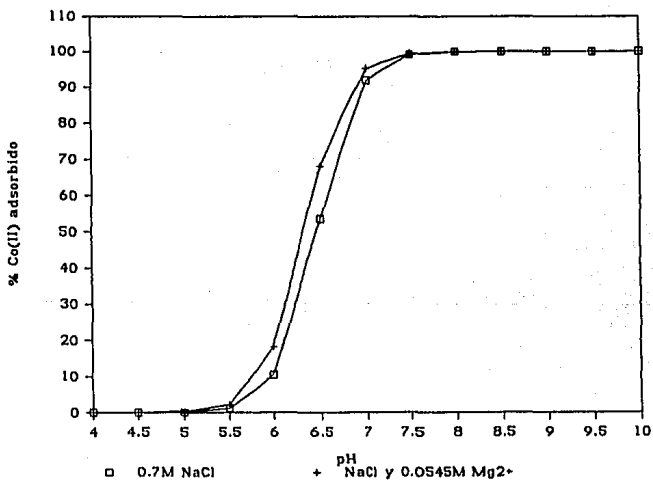


Figura 6.28. Adsorción de Co(II) en Sed. L.V. 2. Simulación con SIGMA. pSitios=2.3, pCo=6

6.6 Estimación de error

Se hicieron cálculos para conocer el efecto sobre el eje de adsorción al cambiarse la densidad de sitios superficiales. En las figuras 6.29 y 6.30 se puede observar el efecto sobre el eje de adsorción de Co(II) en sedimentos L.V. 1 y L.V. 2, al cambiarse la densidad de sitios superficiales de 5 a 15 sitios/nm². Se observa que cuando el cobalto se adsorbe como complejo de esfera exterior como en el caso de sedimento L.V. 1 (ver Fig. 6.29), el aumento con un factor de tres en la densidad de sitios superficiales, provoca un desplazamiento en el eje de adsorción de casi una unidad de pH. Este efecto se ve muy reducido el cobalto se adsorbe como complejo de esfera interior como ejemplo en el sedimento L.V. 2 (ver Fig. 6.30).

Los errores introducidos en los cálculos de las constantes de equilibrio de formación de complejos entre el cobalto y los sitios superficiales en los sedimentos L.V. 1 y L.V. 2, al cambiar la densidad de sitios superficiales con ± 5 sitios nm⁻², son muy semejantes a las variaciones que se observan al cambiar $\log K \pm 0.3$ en caso de sedimento L.V. 1 y $\log K \pm 0.1$ para sedimento L.V. 2 (ver Figs. 6.31 y 6.32). Por lo tanto, los errores estimados en la Tabla 6.7 para las constantes de coordinación superficial son de ± 0.3 y ± 0.1 para Sed. L.V. 1 y L.V. 2, respectivamente.

Para estimar el error de las constantes de acidez superficial y las de unión con iones electrolíticos, se calculó el error en cada punto experimental. Se extrapolaron las líneas de máximo error y se obtuvieron valores de $\log K$ de ± 0.4 los valores presentados en la Tabla 6.7.

Los datos presentados en las demás tablas contienen sólo figuras significativas. Para determinar el número de figuras significativas se estimó el error en cada paso experimental. El error final fué calculado por la propagación de los errores en los pasos experimentales.

El error en los datos de los experimentos de adsorción como función del tiempo fué mayor de lo estimado (ver Figs. 6.5-6.18). Los resultados de los cálculos de regresión lineal indican que los dígitos significativos son únicamente dos y no tres como lo estimado teóricamente. La poca exactitud en los datos experimentales se debe muy probablemente a la heterogeneidad de las muestras. En los experimentos de 4.4 g/l sedimento, se utilizó una cantidad de 832 mg de muestra en total. Por esa razón se recomienda en el futuro trabajar con mayores cantidades de muestras sólidas.

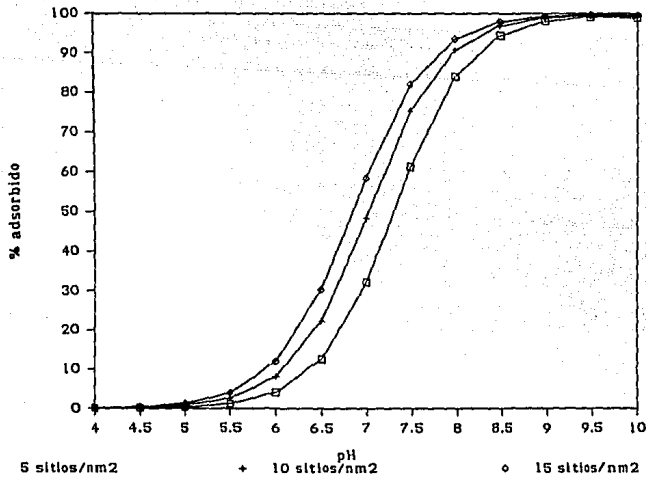


Figura 6.29. Adsorción de Co(II) como función de pH, variable SOH, Sed. L.V. 1, 15 g/l.

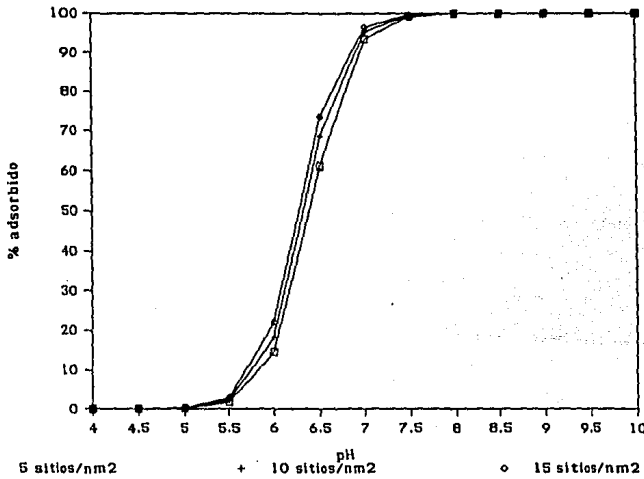


Figura 6.30. Adsorción de Co(II) como función de pH, variable SOH, Sed. L.V. 2, 15 g/l

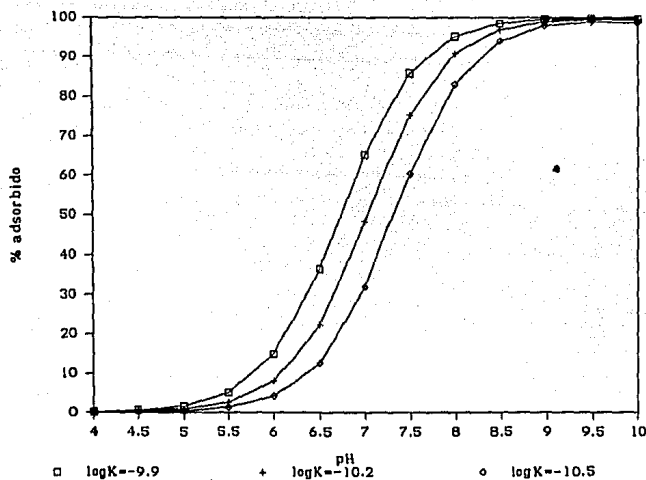


Figura 6.31. Adsorción de Co(II) como función de pH, variable log K, Sed. L.V. 1, 15 g/l

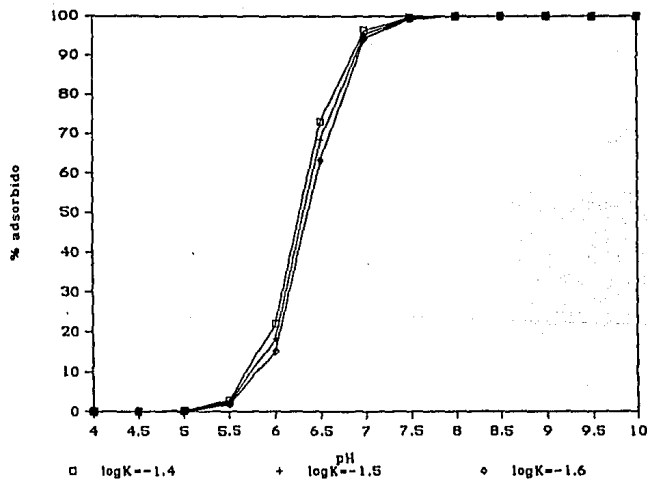


Figura 6.32. Adsorción de Co(II) como función de pH, variable log K, Sed. L.V. 2, 15 g/l

6.7 Cálculos de los coeficientes de distribución, K_d

Se efectuaron cálculos de los coeficientes de distribución bajo diferentes condiciones de la química en solución. Esto con la finalidad de ilustrar el efecto de variables como el pH, la concentración de carbonatos, la salinidad y la concentración de sitios de adsorción, sobre el coeficiente de distribución. Las constantes termodinámicas utilizadas en estos cálculos son las que se presentaron en las Tablas 3.4, 3.5 y 3.6, y la constante encontrada para la formación de complejos superficiales entre Co^{2+} y sedimento L.V. 1 (ver Tabla 6.7).

La Fig. 6.33 muestra la variación en $\log K_d$ al variar la concentración de carbonatos totales en el sistema, a valores de pH que varían desde 5 a 9. En este intervalo de pH se observan variaciones en K_d de más de 5 órdenes de magnitud. Esa diferencia aumenta al disminuirse la concentración total de carbonatos en el sistema. Aunque se considera un intervalo de pH de 7 a 9 en sistemas naturales, la variación en valores K_d sería por lo menos de dos órdenes de magnitud, dependiendo de la concentración de carbonatos en el sistema. Cabe recalcar aquí que los símbolos de las Figs. 6.33-6.37 representan los valores calculados.

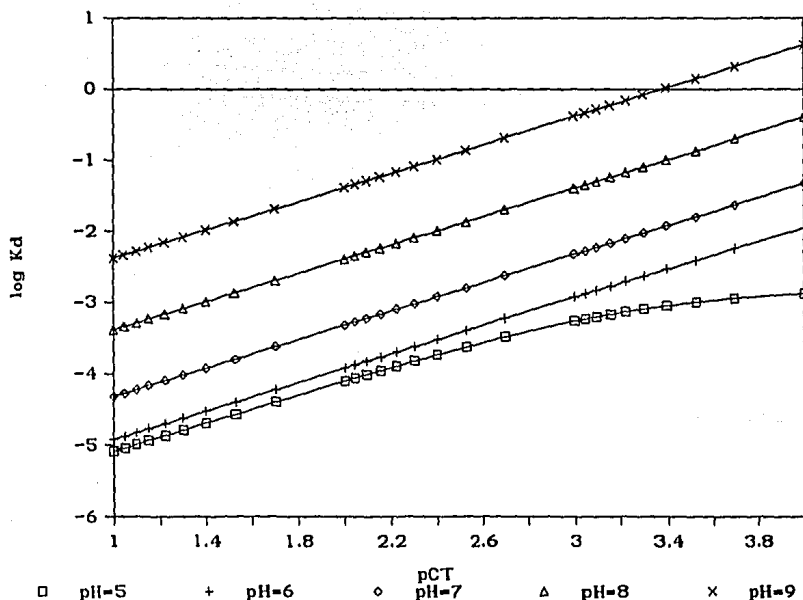


Figura 6.33. $\log K_d$ versus $pC_T = -\log[C_{tot}]$ para Sed. L.V.1. $pSOH=2.5$; $pCo=6$

En sistemas estuarinos, $\log K_d$ varía en más de un orden de magnitud a bajas concentraciones de carbonatos totales, p. ej. $pC_T=3-4$ (ver Fig. 6.34). A $pC_T=1$, la variación en $\log K_d$ es menos significativa.

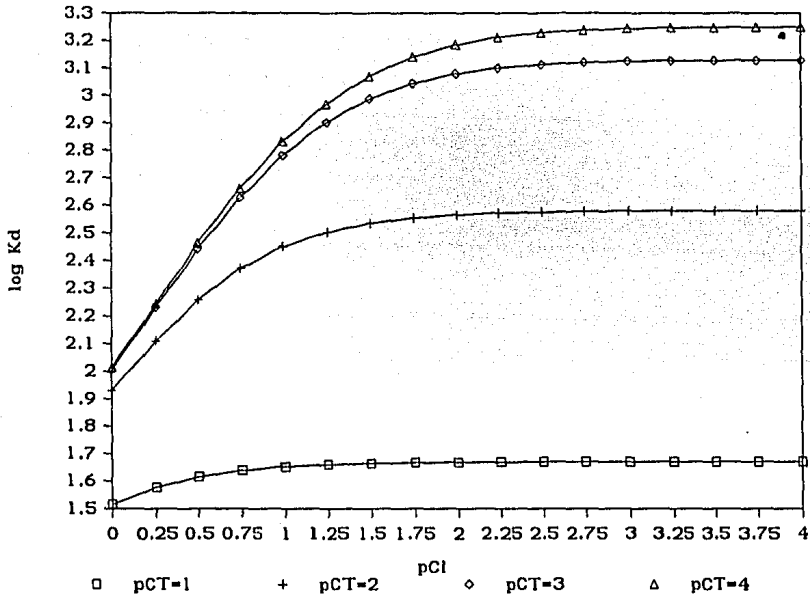


Figura 6.34. $\log K_d$ versus pCl , diferentes concentraciones de carbonatos totales. $pSOH=2.5$; $pCo=6$

Una variación en el valor de pH de 7 a 9, intervalo que comúnmente se observa en sistemas acuáticos naturales, causaría una variación en valores de K_d de hasta 8 órdenes de magnitud, dependiendo de la concentración de sólidos suspendidos en el sistema (ver Fig. 6.35). Aquí cabe mencionar que K_d en estos cálculos ha sido expresado en unidades mol/mol. Si K_d se expresara en las unidades tradicionales (ml/g), la dependencia con respecto a $pSOH$ sería constante (ver Fig. 6.36). Aún así se observaría una variación en K_d de tres órdenes de magnitud en el intervalo de pH que se puede encontrar en los sistemas acuáticos naturales. En los cálculos se consideraron concentraciones de sitios superficiales desde valores típicos para aguas superficiales ($pSOH = 4-5$) hasta valores que podrían representar sistemas intersticiales en suelos o sedimentos ($pSOH = 0-1$).

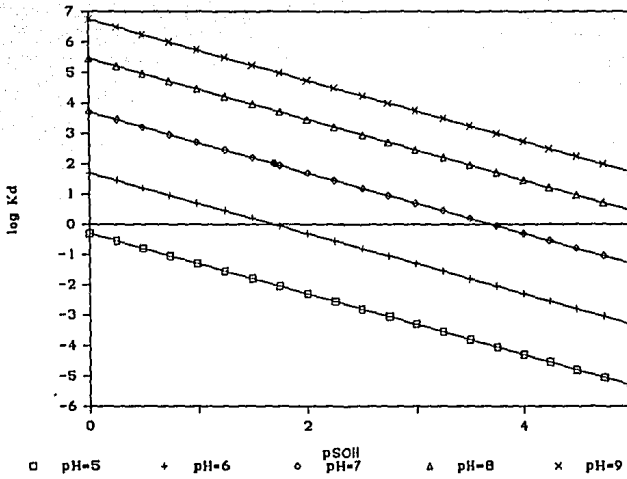


Figura 6.35. $\log K_d$ (mol/mol) versus $pSOH$ a diferentes pH . $pCo=6$

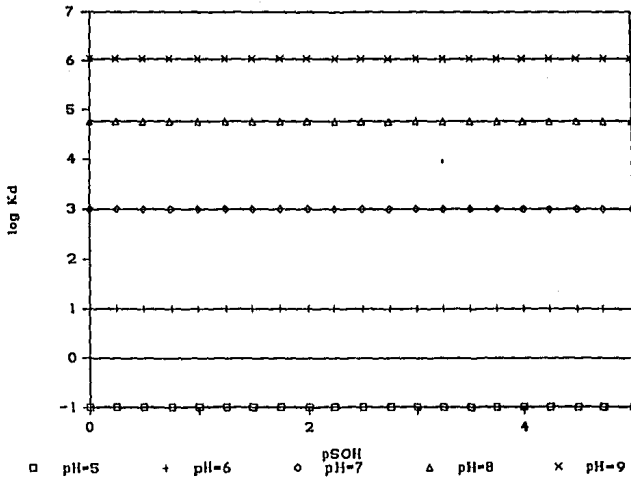


Figura 6.36. $\log K_d$ (ml/g) versus $pSOH$ a diferentes pH . $pCo=6$

Por último se hicieron los cálculos que describen la variación en K_d al cambiarse la concentración de sitios superficiales de 1 a $10^{-5}M$, a diferentes valores de carbonatos totales ($pCT = 1-4$). Se observa una variación de 1.5 órdenes de magnitud al cambiarse la concentración de carbonatos totales en el sistema desde 10^{-1} hasta 10^{-4} M. La variación de la concentración de sólidos suspendidos causa una variación en $\log K_d$ de cinco órdenes de magnitud.

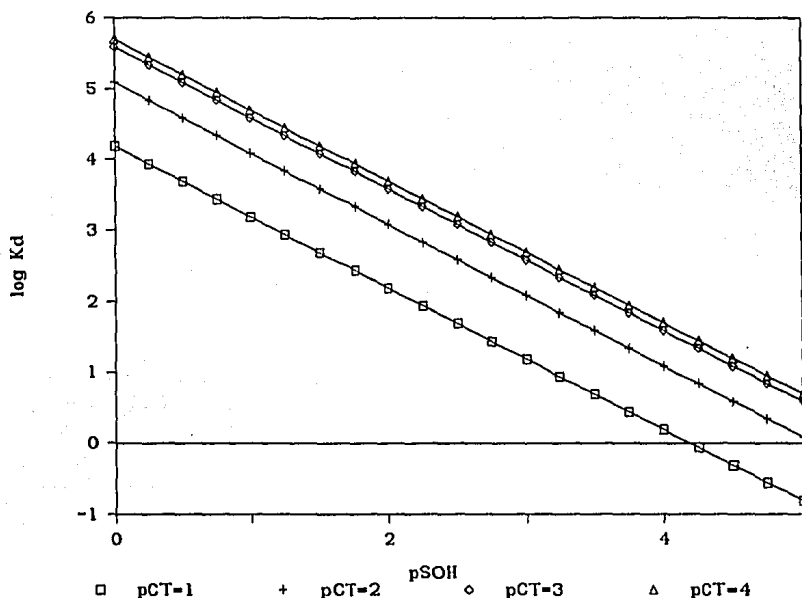


Figura 6.37. $\log K_d$ versus $pSOH$, diferentes concentraciones de carbonatos totales. $pCo=6$, $pH=8$.

Las Figs. 6.33-6.37 ilustran las desventajas del uso del método K_d . Se puede observar que, bajo las condiciones consideradas, los valores de K_d se extienden sobre intervalos de hasta 8 órdenes de magnitud. Las condiciones químicas de los sistemas calculados son las que comúnmente se encuentran en los sistemas acuáticos naturales.

6.8 Discusión de los resultados obtenidos

El principal objetivo de la presente investigación era el desarrollo de una base de datos de adsorción de cobalto en sistemas heterogéneos bajo condiciones experimentales que incluyen sistemas de agua dulce hasta agua de mar. La determinación del comportamiento de la adsorción de elementos traza en un sistema dado, involucra varios pasos. Primero deben determinarse las propiedades químicas del adsorbente y del adsorbato; éstas a su vez se utilizan para diseñar los experimentos de adsorción. Las propiedades químicas del adsorbato incluyen reacciones de hidrólisis, formación de complejos, oxidación/reducción y precipitación/disolución. Las propiedades del adsorbato se caracterizan por un conjunto de reacciones químicas y constantes de equilibrio que pueden utilizarse para explicar la adsorción y describir las condiciones en solución que conducen a reacciones de precipitación. Las propiedades del adsorbente incluyen las interacciones entre sitios superficiales y los componentes en solución, la densidad de sitios superficiales, el área superficial específica así como estequiometrias y velocidades de las reacciones superficiales.

Frecuentemente se han deducido mecanismos específicos de incorporación con base en estudios cinéticos, donde los datos pueden separarse en procesos que ocurren en diferentes escalas de tiempo (Kinniburgh y Jackson, 1981; Franklin y Morse, 1983; Lo y col., 1988). Modelos de adsorción pueden ser adecuados en la descripción de reacciones de aniones y cationes diluidos con la superficie de minerales puros, pero se presentan problemas cuando se aplican estos modelos a mezclas de fases sólidas como se encuentran en los sedimentos naturales (Luoma y Davis, 1983; Honeyman, 1984).

Se han utilizado con éxito los modelos de adsorción para describir las reacciones entre aniones y cationes disueltos con la superficie de minerales puros (Davis y Leckie, 1979), pero hasta la fecha se han hecho pocos intentos para aplicar estos modelos a mezclas de fases sólidas como las que se encuentran en los sedimentos y suelos. Para probar los modelos de coordinación superficial en sedimentos, se requiere de análisis detallados de las propiedades superficiales y la composición de minerales.

Los sedimentos de Laguna Verde están constituidos por tres componentes principales: oxi-hidróxidos metálicos, carbonatos y aluminosilicatos. Además de la superficie exterior de los sedimentos, se pueden presentar sitios de adsorción en micro y meso poros y/o en fracturas de partículas de feldspatos o en capas interiores de las arcillas (Davis y col., 1987).

Los resultados de los experimentos de adsorción y la aplicación de un modelo cinético, muestran que la adsorción de cobalto en los sedimentos estudiados sigue una característica de dos fases. El tiempo de la fase rápida es mucho más largo que para adsorbentes no porosos e inclusive que para adsorbentes porosos de una sola fase (Lo y Leckie, 1988a). Esto se debe a la difusión en películas y la difusión interna en poros que se encuentran fácilmente accesibles para el ión metálico. La fase lenta se extiende sobre varios meses y es el resultado del transporte interno de masas.

El transporte interno de masas extiende el proceso de adsorción para sólidos porosos tanto en tiempo como en magnitud, ya que se aumenta el área superficial disponible con el tiempo de reacción. El efecto competitivo de los electrolitos de fondo depende de la fuerza de unión con los iones que adsorben. Como el cobalto forma uniones de coordinación más fuertes con sedimentos del tipo L.V. 2, se esperaría un mayor efecto de los iones disueltos en agua de mar, sobre la adsorción en sedimento L.V. 1 que sobre el sedimento L.V. 2. Este efecto se puede apreciar en las Figs. 6.5 y 6.7.

La fase rápida de adsorción de Co(II) en la superficie de las partículas del sedimento marino es suficientemente rápida como para poder aplicar la suposición de un pseudo-equilibrio sin la introducción de mucho error. La fase lenta puede modelarse con una estimación cinética. El mejor modelo químico es probablemente uno general, que incluya ambas descripciones de manera que algunas reacciones puedan aproximarse por un equilibrio local, mientras que otras sean descritas por sus constantes de velocidad de adsorción.

El efecto del agua de mar sobre el comportamiento de adsorción de Co(II) puede atribuirse a uno o a la combinación de tres factores. 1) las condiciones electrostáticas en la interfase sedimento/agua de mar pueden ser diferentes a aquellas en la interfase sedimento/disolución de NaCl debido a la adsorción de cationes mayores del agua de mar. Se piensa que los cationes mayores en sistemas óxido/solución controlan los aspectos electrostáticos en la interfase (Balistrieri y Murray, 1982b); 2) por otro lado, la competencia entre cationes menores y mayores por sitios particulares en la superficie del sedimento, puede tener influencia sobre el comportamiento de adsorción de metales traza en agua de mar. 3) El tercer factor es la formación de complejos en solución. Varios trabajos han demostrado que complejos metal-ligando tienen comportamientos de adsorción particulares. Pueden adsorberse en forma aniónica o catiónica y su forma de unión puede ser más fuerte, más débil o igual a la del ión metálico libre o la del ligando correspondiente (Davis y Leckie, 1978 y 1979; Benjamin y Leckie, 1981).

Existen varias formas para describir la adsorción desde las fases disueltas. La descripción más flexible y conveniente, describe la adsorción en la interfase sólido/solución en analogía directa con la química de coordinación en solución. Con esa representación se trata la interacción soluto-superficie como la formación de complejos superficiales en forma semejante a la formación de iones complejos en solución. Los sitios de unión en la superficie del sedimento son los ligandos (bases de Lewis). Una diferencia importante con la formación de complejos en solución, es el desarrollo de una doble capa eléctrica en la interfase sólido-solución, que depende tanto del pH como de la composición electrolítica de la solución (Leckie y col., 1986).

La aplicación de los modelos de coordinación superficial involucra varios pasos. Se deben determinar las características de adsorción del sólido. Los datos termodinámicos deben evaluarse y adaptarse para ser utilizados en el modelo y se deben determinar las estequiometrias e intensidades de unión de complejos superficiales basándose en los datos de adsorción.

Las simulaciones con modelos de coordinación superficial tienen claras ventajas sobre el uso de coeficientes de distribución (K_d). En esos modelos el adsorbente se considera compuesto por ligandos que compiten con los ligandos en solución por el soluto. La formación de complejos y de pares iónicos dan como resultado la adsorción del soluto. Se toma en cuenta la especiación del soluto en solución, eliminando las variaciones como las que presentan los valores K_d , con la composición de la fase disuelta.

Los sólidos orgánicos naturales pueden clasificarse en orgánicos y minerales, donde los constituyentes mineralógicos importantes incluyen los oxi-hidróxidos metálicos, aluminosilicatos y carbonatos metálicos. Los experimentos de adsorción de cobalto en sedimentos con y sin calcita, muestran que los carbonatos de calcio proporcionan una baja área superficial que los hacen poco eficientes en la adsorción de cobalto. La presencia de arcillas en los sedimentos proporciona un aumento en el área superficial y, por lo tanto, una remoción más eficiente del metal traza.

Los oxi-hidróxidos metálicos representan una fracción mayor de la superficie inorgánica reactiva tanto en los sedimentos marinos aquí estudiados como en otros ambientes oxidados. Las observaciones experimentales indican, que estos minerales son de singular importancia con respecto a la unión de metales traza en ambientes que varían desde suelos y sedimentos de agua dulce hasta agua de mar (Hunter, 1980; Davis, 1982). El comportamiento de adsorción de cobalto en dos sedimentos de Laguna Verde se pudo simular de igual forma que la unión de metales traza a óxidos metálicos.

Se demostró que bajo las condiciones experimentales del presente trabajo, la coordinación de cobalto con los sedimentos marinos puede representarse en analogía con la química en solución. Para ésto se utilizaron parámetros promedio que representan las reacciones superficiales de coordinación.

7 CONCLUSIONES

7.1 Conclusiones

Las reacciones superficiales entre el cobalto y los sedimentos marinos, son procesos importantes que afectan la distribución y, por lo tanto, el transporte y/o la acumulación de ese elemento en sistemas acuáticos estuarinos y marinos.

Hasta la fecha, casi todas las evaluaciones de la retención de radionúclidos en los sólidos que se encuentran en sistemas acuáticos naturales, se basan en la aplicación de parámetros simples como p. ej. el coeficiente de distribución, K_d . En esos parámetros se ocultan reacciones químicas homogéneas y heterogéneas que pueden llevar a una sobrestimación, p. ej. si la precipitación contribuye a la remoción del radionúclido, o una subestimación de la adsorción del radionúclido si éste forma complejos disueltos.

Es necesario considerar otros alternativas de modelos para obtener simulaciones más precisas de la partición de radionúclidos entre la fase acuosa y las superficies mineralógicas en los ambientes acuáticos. Los modelos de coordinación superficial proporcionan una alternativa. Ese tipo de modelos incorporan la especiación en solución y la estequiometría para reacciones de formación de complejos superficiales. La ventaja de esos modelos es la flexibilidad, que permite simular un amplio intervalo de escenarios químicos una vez que el modelo ha sido calibrado y verificado.

El presente trabajo representa el primer intento de describir sólidos tan complejos como los sedimentos marinos con constantes promedio que representan la superficie como una sola fase. El Modelo de Tres Capas se relaciona con el Modelo Cinético por las estequiometrías de reacción. La ventaja del uso de modelos de coordinación superficial es que la composición de la solución se considera explícitamente. Esto permite simular otras situaciones de composición en solución, utilizando las mismas constantes intrínsecas, que ya han sido corregidas por los efectos de iones electrolíticos y de la doble capa eléctrica.

La mayoría de los estudios previos sobre la cinética de adsorción no incluyen el efecto de un volumen significativo de poros. La naturaleza porosa de los sedimentos marinos extienden el tiempo de equilibrio de adsorción de cobalto sobre un periodo de más que 100 días y sigue un proceso de dos fases.

Se estudió la extensión de transporte de masas externa e interna sobre la adsorción de cobalto en los sedimentos marinos. Para eso se adecuó un modelo de dos fases para interpretar los resultados experimentales. La fase rápida tomó lugar en periodos más largos que la adsorción en sólidos no porosos. Esa fase se atribuye a la difusión de película superficial externa y la

difusión interna en poros cerca de la superficie. La fase lenta es el resultado del transporte de masas interno y se extiende sobre varios meses.

7.2 Aplicación al sitio Laguna Verde

El comportamiento de contaminantes radiactivos en sistemas acuáticos naturales es muy complejo y sobre ello influyen las propiedades del elemento radiactivo y las del medio geológico. Es importante desarrollar metodologías que permiten generalizar los conocimientos obtenidos bajo ciertas condiciones a otros sistemas para poder hacer predicciones.

Todavía falta mucho para entender el transporte de solutos en los sistemas acuáticos. Las metodologías para estudiar la dinámica del agua se encuentran bastante avanzadas mientras que se conoce poco sobre la interacción entre los solutos y la matriz sólida. Ese fenómeno es el resultado de reacciones químicas y físico-químicas que toman lugar entre fases sólidas y disueltas.

Se ha hecho gran esfuerzo para describir la retención mediante el uso del concepto de K_d . Ese coeficiente de distribución varía en intervalos de varios órdenes de magnitud al hacerse pequeñas variaciones en algunos parámetros. Para el caso concreto de Laguna Verde, el concepto K_d debería abandonarse. Una alternativa es el uso de modelos que se basan en la química en solución y la coordinación superficial. La investigación realizada con cobalto muestra que los modelos de coordinación superficial (en este caso el Modelo de Tres Capas) describen exitosamente el fenómeno de retención de cobalto en sedimentos de Laguna Verde. Ese tipo de modelos ayudaría en la obtención de predicciones mucho más verdaderas que el uso de coeficientes de distribución.

Se desarrolló una metodología experimental que determina las características de adsorción de cobalto en sedimentos de Laguna Verde. Basándose en este cuadro experimental se pueden hacer estudios de la adsorción de otros elementos radiactivos en diferentes tipos de sedimento del sitio Laguna Verde. La caracterización de los sedimentos previa a los experimentos de adsorción permite elegir sedimentos "tipo" que sirven para efectuar los experimentos de adsorción. El presente trabajo demuestra que los modelos que fueron desarrollados para interpretar las interacciones entre elementos traza y sólidos de una sola fase, pueden utilizarse también para sólidos complejos como los sedimentos marinos que están compuestos por varias fases mineralógicas.

7.3 Sugerencias para futuros trabajos

Existe una fuerte necesidad de entender, cuales son los factores que controlan el comportamiento de los radionúclidos en sistemas acuáticos naturales. Es especialmente importante

entender los aspectos básicos de las interacciones con las superficies ya que ese tipo de reacciones frecuentemente controlan el comportamiento de los elementos traza en el ambiente acuático.

Basándose en el cuadro analítico establecido, sería importante estudiar el comportamiento de otros radionúclidos de importancia ambiental en la producción de energía nuclear, como p. ej., el estroncio y el cesio. Es necesario considerar tanto las condiciones de equilibrio como los aspectos cinéticos.

Extender el entendimiento del comportamiento de cobalto y de otros radionúclidos en sistemas estuarinos y de agua dulce. Las condiciones experimentales necesitan reflejar tanto la variación en fuerza iónica como en la composición electrolítica.

En las aplicaciones donde se necesita conocer la partición de solutos, es importante desarrollar alternativas conceptuales más correctas que el tradicional coeficiente de distribución, K_d . Los modelos de coordinación superficial proporcionan tal alternativa y se basan en el entendimiento mecanístico de los procesos de partición de manera que los resultados de laboratorio pueden transferirse a las condiciones naturales.

8 BIBLIOGRAFIA

- ABENDROTH, R.P. (1970). "Behavior of Pyrogenic Silica in Aqueous Electrolytes", J. Colloid Interface Sci., 34, 591-596.
- ALTMANN, R.S. y J.O. LECKIE (1987). "Metal Binding in Heterogeneous Multicomponent Systems: Mathematical and Experimental Modeling". En: Oceanic Processes in Marine Pollution, Vol.2, Physicochemical Processes and Waste in the Ocean, T.P. Connor, W.V. Burt y I.W. Duedall, Eds. Robert E. Krieger Publ. Co., Malabar, Fl. EUA.
- ANDERSON, M.A., J.F. FERGUSON y J. GARVIS (1976). "Arsenate Adsorption on Amorphous Aluminium Hydroxide", J. Colloid Interface Sci., 54, 391.
- ARMSTEAD, C.G. y J.A. HOCKEY (1967). "Reactions of Chloromethyl Silanes with Hydrated Aerosol Silicas", Trans. Farad. Soc., 63, 2549-2556.
- ARUGA, R. (1974). "Calorimetric Study of the Association of Fluoride Ion with Several Bivalent Metal Ions", Ann. Chim. (Roma), 64, 439-443.
- BAES, C.F. y R.E. MESMER (1976). The Hydrolysis of Cations. Wiley-Interscience, New York, 489p.
- BALISTRERI, L.S. y J.W. MURRAY (1979). "Surface of Goethite (α -FeOOH) in Seawater". En: Chemical Modeling in Aqueous Systems, E.A. Jenne (Ed.), ACS Symposium Series, No. 93, pp.275-298.
- BALISTRERI, L.S. y J.W. MURRAY (1981). "The Surface Chemistry of Goethite (α -FeOOH) in Major Ion Sea Water", Am. J. Sci., 281, 788-806.
- BALISTRERI, L.S. y J.W. MURRAY (1982a). "The Surface Chemistry of δ -MnO₂ in Major Ion Sea Water", Geochim. Cosmochim. Acta, 46, 1041-1052.
- BALISTRERI, L.S. y J.W. MURRAY (1982b). "The Adsorption of Cu, Pb, Zn, and Cd on Goethite from Major Ion Seawater". Geochim. Cosmochim. Acta, 46, 1253-1265.
- BENJAMIN, M.M. y J.O. LECKIE (1981). "Conceptual Model for Metal-Ligand-Surface Interactions during Adsorption", Environ. Sci. Technol., 15, 1050-1057.
- BÉRUBÉ, Y.G. y P.L. DEBRUYN (1968). "Adsorption at the Rutile-Solution Interface. 1. Thermodynamic and Experimental Study", J. Colloid Interface Sci., 27, 305-318.
- BJERRUM, J., A.S. HALONIN y L.H. SKIBSTED (1975). "Cobalt(II) Halide Complex Formation. I. Spectrophotometric Study of the Chloro Cobalt(II) Complexes in Strong Aqueous Chloride Solutions". Acta Chem. Scand., A29, 326-332.

- BOLT, G.H. (1957). "Determination of the Charge Density of Silica Soils", J. Phys. Chem., 61, 1166-1169.
- BOLZAN, J.A y A.J. ARVIA (1962). Electrochim. Acta, 7, 589.
- BREEUWSMA, A. y J. LYKLEMA (1971). Interfacial Electrochemistry of Haematite (α -Fe₂O₃), Disc. Farad. Soc., 52, 324-333.
- BRULAND, K.W., R.P. FRANKS, G.A. KHAVER y J.H. MARTIN (1979). "Sampling and Analytical Methods for the Determination of Copper, Cadmium, Zinc, and Nickel at the Nanogram per Liter Level in Sea Water". Anal. Chim. Acta, 105, 233-245.
- BRUNAUER, S., P.H. EMMETT, y E. TELLER (1938). "Adsorption of Gases in Multi-molecular Layers", J. Phys. Chem., 60, 309-319.
- BURKOV, K.A., N.I. ZINEVICH y L.S. LILICH, 1970. Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol., 13, 1250.
- BUTKEVITSCH, O. (1967). "Aqueous Solubility of Metal Carbonates. I. Solubility of Cobalt(II) Carbonate", Suomen Kem., B40, 148-150.
- BYRNE, Jr., R.H. y D.R. KESTER (1974). "Inorganic Speciation of Boron in Seawater". J. Mar. Res. 32, 119-127.
- CARRANZA-EDWARDS, A. (1980). "Ambientes Sedimentarios Recientes de la Llanura Costera Sur del Istmo de Tehuantepec", An. Centro Cienc. del Mar y Limnol. Univ. Nal. Autón. México, 7 (2) 13-66.
- CARTER, D.L., M.D. HEILMAN, C.L. GONZALEZ (1965). "Ethylene Glycol Monoethyl Ether for determining Surface Area of Silicate Minerals", Soil Sci., 100, 5, 356-360.
- CIHACEK, L.J. y J.M. BREMER (1979). "A Simplified Ethylene Glycol Monoethyl Ether Procedure for Assessment of Soil Surface Area", Soil Sci. Soc. Am. J., 43, 821-822.
- COLLADOS, M.P., F. BRITO y R. DIAZ CADAVIECE (1967). An. Fis. Quim., Ser. B, 63, 843.
- COMISION FEDERAL DE ELECTRICIDAD (1979). Final Safety Analysis Report. Laguna Verde Nuclear Power Station, Units 1 & 2. Volumen II, Capitulo 2, México D.F.
- CULBERSON, C.H., G. LATHAM y R.G. BATES (1978). "Solubilities and Activity Coefficients of Calcium and Strontium Sulphates in Synthetic Seawater at 0.5 and 25 °C". J. Phys. Chem., 82, 2693-2699.
- CULBERSON, C.H., R.M. PYTKOWICZ y J.E. HAWLEY (1970). "Seawater Alkalinity Determination by the pH Method". J. Mar. Res. 28, 15-21.

- DAVIS, J.A. (1977). "Adsorption of Trace Metals and Complexing Ligands at the Oxide/Water Interface". Tesis Ph. D., Universidad de Stanford, Stanford, CA. EUA.
- DAVIS, J.A. (1982). "Adsorption of Natural Dissolved Organic Matter at the Oxide/Water Interface", Geochim. Cosmochim. Acta, 46, 2381-2393.
- DAVIS, J.A., C.C. FULLER y A.D. COOK (1987). "A Model for Trace Metal Adsorption Processes at the Calcite Surface: Adsorption of Cd^{2+} and Subsequent Solid Solution Formation". Geoquim. Cosmochim. Acta, 51, 1477-1490.
- DAVIS, J.A., R.O. JAMES y J.O. LECKIE (1978). "Surface Ionization and Complexation at the Oxide/Water Interface. 1. Computation of Electrical Double Layer Properties", J. Coll. Interf. Sci., 63, 480-499.
- DAVIS, J.A. y J.O. LECKIE (1978a). "Effect of Adsorbed Complexing Ligands on Trace Metal Uptake by Hydrous Oxides". Environ. Sci. Technol., 12, 1309-1315.
- DAVIS, J.A. y J.O. LECKIE (1978b). "Surface Ionization and Complexation at the Oxide/Water Interface. II. Surface Properties of Amorphous Iron Oxyhydroxide and Adsorption of Metal Ions", J. Colloid Interface Sci., 67, 90-107.
- DAVIS, J.A. y J.O. LECKIE (1979). "Speciation of Adsorbed Ions at the Oxide/Water Interface". En: Chemical Modeling in Aqueous Systems. E.A. Jenne, Ed. ACS Symposium Series No. 93. pp. 299-317, American Chemical Society, Washington, D.C., EUA.
- DICKSON, A.G. y J.P. RILEY (1979). "The Estimation of Acid Dissociation Constants in Seawater Media from Potentiometric Titrations with Strong Base. I. The Ionic Product of Water - K_w ". Mar. Chem., 7, 89-99.
- FEDOROV, V.A., I.I. SCHMYDKO, A.M. ROBOV, L.S. SIMAEVA, V.A. KUKHTINA y V.E. MIRONOV (1973). Russ. J. Inorg. Chem., 18, 673 (1274).
- FLORENCE, T.M. y G.E. BATLEY (1977). "Determination of Chemical Forms of Trace Metals in Natural Waters with Special Reference to Copper, Lead, Cadmium and Zinc". Talanta, 24, 151-158.
- FOLK, R.L. (1974). Petrology of Sedimentary Rocks. Hemphill Pub. Co. Austin, Texas, 182 p.
- FÖRSTNER, U. y G.T.W. WITTMAN (1979). Metal Pollution in the Aquatic Environment. Springer-Verlag, Berlin.
- FRANKLIN, M.L. y J.W. MORSE (1983). "The Interaction of Manganese (II) with the Surface of Calcite in Dilute Solutions and Seawater". Mar. Chem., 12, 241-254.

- FULLER, C.C. y J.A. DAVIS (1987). "Processes and Kinetics of Cd²⁺ Sorption by a Calcareous Aquifer Sand". Geochim. Cosmochim. Acta, 51, 1491-1502.
- FUERSTENAU, D., D. MANMOHAN y S. RAGHAVAN (1981). "The Adsorption of Alkaline-Earth Metal Ions at the Rutile/Aqueous Interface", en: Adsorption from Aqueous Solutions, P.H. Tewari, Ed., pp. 93-117, Plenum New York.
- GARRELS, R.M. y THOMPSON, M.E. (1962). "A Chemical Model for Sea Water at 25 Degrees C and One Atmosphere Total Pressure", Am. J. Sci., 260, 57-66.
- GAYER, K.H. y A.B. GARRETT (1950). J. Amer. Chem. Soc., 72, 3921.
- GIRVIN, D.C., L.L. AMES, A.P. SCHWAB y J.E. MCGARRAH (1983). "Neptunium Adsorption on Synthetic Amorphous Iron Oxyhydroxide". Report BNL-SA-11229, Battelle Northwest Laboratories, Richland, WA., EUA.
- GORDON, S. y J.M. SCHREYER (1955). Chemist-Analyst, 44, 95.
- GRAHAME, D.C. (1947). "The Electrical Double Layer and the Theory of Electrocapillarity". Chem. Rev., 41, 441-501.
- GUY, R.D. y C.I. CHAKRABARTI (1975). "Distribution of Metal Ions Between Soluble and Particulate Forms". Abstr. Int. Conf. Heavy Met. Environ. Toronto, Ont. Canadá, pp. D-29-30.
- GUY, R.D. y C.I. CHAKRABARTI (1977). "Analytical Techniques for Speciation of Trace Metals". Proc. Int. Conf. Heavy Met. Environ. Toronto, Ont. Canadá, 1975, pp. 275-294.
- HACHIYA, K., M. SASAKI, T. IKEDA, N. MIKAMI y T. YASUNAGA (1984). "Static and Kinetic Studies of Adsorption Desorption of Metal-ions on a γ -Al₂O₃ Surface. 2. Kinetic Study by Means of Pressure-jump Technique". J. Phys. Chem., 88, 27-31.
- HAYES, K.F. y J.O. LECKIE (1986). "Mechanism of Lead Ion Adsorption at the Goethite/Water Interface" in Geochemical Processes at Mineral Surfaces, J.A. Davis and K.F. Hayes, Eds., ACS Symposium Series No. 323, Cap. 7, American Chemical Society, Washington D.C.
- HAYES, K.F. y J.O. LECKIE (1987). "Modeling Ionic Strength Effects on Cation Adsorption at Hydrous Oxide/Solution Interfaces", J. Colloid Interface Sci., 115, 564-572.
- HEALY, T.W., A.P. HERRING y D.W. FUERSTENAU (1966). "The Effect of Crystal Structure on the Surface Properties of a Series of Manganese Dioxides", J. Colloid Interface Sci., 21, 435-444.
- HEALY, T.W., R.O. JAMES y R. COOPER (1968). "The Adsorption of Aqueous Co(II) at the Silica-Water Interface". Adv. Chem. Ser. 79, 62-73.

- HINGSTON, F.J., A.M. POSNER y J.P. QUIRK (1968). "Adsorption of Selenite by Goethite". En: Adsorption from Aqueous Solution, W. Weber y E. Matijevic, Eds., Adv. Chem. Ser. No. 79, pp.82-90.
- HONEYMAN, B.D. (1984). "Cation and Anion Adsorption at the Oxide/Solution Interface in Systems Containing Binary Mixtures of Adsorbents: An Investigation of the Concept of Adsorptive Additivity", Tesis Ph.D., Universidad de Stanford, Stanford, California, EUA.
- HONEYMAN, B.D. y J.O. LECKIE (1986). "Macroscopic Partitioning Coefficients for Metal Ion Adsorption. Proton Stoichiometry at Variable pH and Adsorption Density". En: Geochemical Processes at Mineral Surfaces, J.A. Davis y K.F. Hayes, Eds., ACS Symposium Series No. 323, Cap. 9.
- HUANG, C.P. y W. STUMM (1973). "Specific Adsorption of Cations on Hydrated γ - Al_2O_3 ", J. Colloid Interface Sci., **43**, 409-420.
- HUNTER, K.A. (1980). "Microelectrophoretic Behavior of Natural Surface Active Organic Matter in Coastal Waters", Limnol. Oceanogr. **25**, 807-822.
- JAMES, R.O. y T.W. HEALY (1972). "Adsorption of Hydrolyzable Metal Ions at the Oxide-Water Interface. I. Co(II) Adsorption on SiO_2 and TiO_2 as Model Systems". J. Colloid Interface Sci., **40**, 1, 42-52.
- JAMES, R.O., J.A. DAVIS y J.O. LECKIE (1978). "Computer Simulation of the Conductometric and Potentiometric Titrations of the Surface Groups on Ionizable Latexes". J. Colloid Interface Sci., **65**, 331-344.
- JAMES, R.O. y G.A. PARKS (1982). "Characterization of Aqueous Colloids by Their Electrical Double Layer and Intrinsic Surface Chemical Properties", Surface and Colloid Science, **12**, 119-216.
- JOHANSON, O. y M. WEDBERG (1979). "Stability Constants of Phosphoric Acid in Seawater of 5-40 ‰ Salinity and Temperatures of 5-25 °C". Mar. Chem. **8**, 57-69.
- JOHNSON, K.S. y R.M. PYTKOWICZ (1981). "The Activity of NaCl in Seawater of 10-40 ‰ Salinity and 5-25 °C at 1 Atmosphere". Mar. Chem. **10**, 85-91.
- KENT, D.B., V.S. TRIPATHI, N.B. BALL y J.O. LECKIE (1988). "Surface-Complexation Modeling of Radionuclide Adsorption in Sub-Surface Environments", NUREG/CR-4807 SAND86-7175, U.S. Nuclear Regulatory Commission.
- KHOO, K.H., R.W. RAMETTE, C.H. CULBERSON y R.G. BATES (1977). "Determination of Hydrogen Ion Concentrations in Seawater from 5 to 40 °C - Standard Potentials at Salinities from 20 to 45 ‰". Anal. Chem. **49**, 29-33.

- KILLEY, R.W.D., J.O. MCHUGH, D.R. CHAMP, E.L. COOPER y J.L. YOUNG (1984). "Subsurface Cobalt-60 Migration from a Low-Level Waste Disposal Site". Environ. Sci. Technol., **18**, 148-157.
- KINNIBURGH, D.G. y M.L. JACKSON (1981). "Cation Adsorption by Hydrous Metal Oxides and Clay" en Adsorption of Inorganics at Solid-Liquid Interfaces, M.A. Anderson y A.J. Rubin, Eds., pp. 91-160, Ann Arbor Science, Ann Arbor, Michigan, EUA.
- KULVINOVA, L.A., V.V. BLOKHIN y V.E. MIRONOV (1976). Russ. J. Chem., **50**, 773 (1287).
- LECKIE, J.O., D.T. MERRILL y W. CHOW (1986). "Trace Element Removal from Power Plant Wastestreams by Adsorption/Coprecipitation with Amorphous Iron Oxihydroxide". AIChE Symposium Series, **81**, (243), 28-42.
- LO, K.S.-L. y C.Y. LIN (1987). "Affecting Factors of Heavy Metal Adsorption on Waste Activated Sludge", 6th Intern. Conf. on Chemistry for Protection of the Environment, Torino, Italia.
- LO, K.S.-L., J.O. LECKIE y C.-Y. LIN (1988). "The Two-Stage Model and Controlling Processes of Heavy Metal Adsorption onto Waste Activated Sludge". Enviado a J. Environ. Eng. ASCE.
- LO, K.S.-L. y J.O. LECKIE (1988a). "Internal Mass Transport Limited Adsorption: Cadmium and Zinc Adsorption on Amorphous Aluminium Oxide". En preparación.
- LO, K.S.-L. y J.O. LECKIE (1988b). "Physical-Chemical Characterization of Porous Amorphous Aluminium Oxide". En preparación.
- LOGANATHAN, P. y R. BURAU (1983). "Sorption of Heavy Metal Ions by a Hydrous Manganese Oxide", Geochim. Cosmochim. Acta, **37**, 1277-1293.
- LORENS, R.B. (1981). "Sr, Cd, Mn, and Co Distribution Coefficients in Calcite as a Function of Calcite Precipitation Rate". Geochim. Cosmochim. Acta, **45**, 553-561.
- LUOMA, S.N. y J.A. DAVIS (1983). "Requirements for Modeling Trace Metal Partitioning in Oxidized Estuarine Sediments". Mar. Chem., **12**, 159-181.
- MACKAY, D.M. (1981). "Pyrolysis and Gasification of Lignocellulosic Solid Wastes for Activated Carbon Production", Tesis Ph.D. Universidad de Stanford, Stanford, Ca, EUA.
- MACKAY, D.M. and K.M. ROBINE (1986). "A Comparison of Methods for Surface Area Analysis of Sandy Sediments", manuscrito, Universidad de Stanford, California, EUA.

- McCAFFERTY, E. y A.L. ZETTEMAYER (1971). "Adsorption of Water Vapour on α -Fe₂O₃". Disc. Farad. Soc., 52, 239-254.
- MORIMOTO, T., M. NAGAO y F. TOKUDA (1969). "The Relation between the Amounts of Chemisorbed and Physiosorbed Water on Metal Oxides", J. Phys. Chem., 73, 243-248.
- MILLERO, F.J. (1975). "The State of Metal Ions in Seawater". Thal. Jugosl., 11, 53-84.
- MILLERO, F.J. (1982). "Use of Models to determine Ionic Interactions in Natural Waters". Thal. Jugosl., 18, 253-291.
- MOREL, F.M.M. y J.J. MORGAN (1972). "A Numerical Method for Computing Equilibria in Aqueous Chemical Systems". Environ. Sci. Technol. 6, 58-67.
- MORSE, J.W., A. MUCCI y F.J. MILLERO (1980). The Solubility of Calcite and Aragonite in Seawater at 35 ‰ Salinity at 25 °C and Atmospheric Pressure. Geochim. Cosmochim. Acta, 44, 85-94.
- NÄSÄNEN, R. (1942). Ann. Acad. Sci., Fenn., A59, No. 2.
- NELSON, P.O., A.K. CHUNG y M.C. HUDSON (1981). "Factors Affecting the Fate of Heavy Metals in the Activated Sludge Process", J. Wat. Pollut. Control Fed., 53, 1323-1333.
- NYFELLER, U.P., Y.-H. LI, y P. SANTSCHI (1984). "A Kinetic Approach to Describe Trace-Element Distribution Between Particles and Solution in Natural Aquatic Systems". Geochim. Cosmochim. Acta, 48, 1513-1522.
- O'CONNOR, T.P. y D.R. KESTER (1975). "Adsorption of Copper and Cobalt from Fresh and Marine Systems". Geochim. Cosmochim. Acta, 39, 1531-1543.
- OLSEN, C.R., P.D. LOWRY, S.Y. LEE, I.L. LARSEN y N.H. CUTSHALL (1986). "Geochemical and Environmental Effects Affecting Radionuclide Migration from a Formerly Used Seepage Trench". Geochem. Cosmochem. Acta, 50, 593-607.
- ONISHI, Y., R.J. SERNE, E.M. ARNOLD, C.E. COWAN y F.L. THOMPSON (1981). "Critical Review: Radionuclide Transport, Sediment Transport, and Water Quality Mathematical Modeling; and Radionuclide Adsorption/Desorption Mechanisms", NUREG/CR-1322 (PNL-2901).
- PARKS, G.A. (1965). "The Isoelectric Points of Solid Oxides, Solid Hydroxides, and Aqueous Hydroxo Complex Systems", Chem. Reviews, 65, 177.
- PARKS, G.A. (1975). "Adsorption in the Marine Environment". En: Chemical Oceanography, 2. Ed., Vol. 1. J.P. Riley y G. Skirrow, Eds., Academic Press, London, pp. 241-308.
- PEARSON, R.G. (1968a). "Hard and Soft Acids and Bases. Part I". J. Chem. Ed., 45, 9, 581-587.

- PEARSON, R.G. (1968b). "Hard and Soft Acids and Bases. Part II". J. Chem. Ed., 45, 10, 643-648.
- PYTKOWICZ, R.M. y J.E. HAWLEY (1974). "Bicarbonate and Carbonate Ion-pairs and a Model of Seawater at 25 °C, Limnol. Oceanogr. 19, 223-234.
- RILEY, J.P. y R. CHESTER (1971). Introduction to Marine Chemistry. Academic Press, London.
- SALOMONS, W. y U. FÖRSTNER (1979). Metals in the Hydrosphere. Springer-Verlag, Berlin.
- SIGEL, H., K. BECKER y D.B. McCORMICK (1967). "Ternary Complexes in Solution. Influence of 2,2'-Bipyridyl on the Stability of Cobalt(II), Nickel(II), Copper(II), and Zinc(II) with Hydrogen Phosphate, Adenosine 5'-monophosphate and Adenosine 5'-triphosphate", Biochim. Biophys. Acta, 148, 655-664.
- SILLEN, L.G. (1961). "The Physical Chemistry of Seawater". En: Oceanography. Sears, M., Ed., Am. Assoc. Adv. Sci., Washington, EUA, pp. 549-581.
- SILLEN, L.G. y A.E. MARTELL (1964). Stability constants of metal ion complexes, Special Publication # 17, The Chemical Society, London.
- SILLEN, L.G. y A.E. MARTELL (1971). Stability Constants of Metal Ion Complexes: Supplement #1, Special Publication # 25, The Chemical Society, London.
- SKIBSTED, L.H. y J. BJERRUM (1978). "Studies on Cobalt(II) Halide Complex Formation. II. Cobalt(II) Chloride Complexes in 10 M Perchloric Acid Solution", Acta Chem Scand., 7, 429-434.
- SPOSITO, G. (1984a). "The Future of an Illusion: Ion Activities in Soil Solutions", Soil Sci. Soc. Am. J., 48, 531-536.
- SPOSITO, G. (1984b). "Chemical Models of Inorganic Pollutants in Soils", CRC Critical Reviews in Environmental Control, 15, 1-24.
- SPOSITO, G. y P. SCHINDLER (1986). "Reactions at the Colloid-Soil Solution Interface". Trans. 13th International Congr., Soil Science, 6, 683-699.
- STUMM, W. y H. BILINSKI (1972). "Trace Metals in Natural Waters: Difficulties of Interpretation Arising from Our Ignorance on Their Speciation". En: Advances on Water Pollution Research. Jenkins, S.H., Ed. Proc. 6th Int. Conf. Jerusalem, Pergamon Press, New York, pp. 39-52.
- STUMM, W. y J.J. MORGAN (1981). Aquatic Chemistry, 2. Ed. Wiley-Interscience, New York.

- TURNER, D.R., M. WHITFIELD y A.G. DICKSON (1981). "The Equilibrium Speciation of Dissolved Components in Freshwater and Seawater at 25 °C and 1 Atm Pressure", Geochim. Cosmochim. Acta, 45, 855-881.
- TYLER, A.J., J.A.G. TAYLOR, B.A. PETHICA y J.A. HOCKEY (1971). "Heat of Immersion Studies on Characterized Silicas", Trans. Farad. Soc., 67, 483-492.
- WESTALL, J.C. (1986). "Reactions at the Oxide-Solution Interface: Chemical and Electrostatic Models", en Geochemical Processes at Mineral Surfaces, J.A. Davis y K.F. Hayes, Eds. (Washington D.C.: American Chemical Society, 1986), cap. 4, 54-78.
- WESTALL, J.C., J.L. ZACKARY y F.M.M. MOREL (1976). MINEQL: A Computer Program for the Calculation of Chemical Equilibrium Composition of Aqueous Systems, Tech. Note # 18, Water Quality Laboratory, Ralph M. Parsons Laboratory for Water Resources and Environmental Engineering, Dept. Civil Engineering, Mass. Inst. Technol., 91p.
- WHITFIELD, M. (1975). "An Improved Specific Interaction Model for Seawater at 25 °C and 1 Atmosphere Total Pressure", Mar. Chem. 3, 197-213.
- YATES, D.A. (1975). "The Structure of the Oxide/Aqueous Electrolite Interface", Tesis Ph. D., Universidad De Melbourne, Melbourne, Australia.
- ZIRINO, A. y S. YAMAMOTO (1972). "A pH-Dependent Model for the Chemical Speciation of Copper, Zinc, Cadmium and Lead in Sea Water". Limnol. Oceanogr. 17, 661-671.

9 APENDICE

Tabla A.1. Adsorción de Co(II), Sed. L.V. 1 y 2, pNaCl=0.16, pCo=6, pH=8.3

Sedimento L.V. 1				Sedimento L.V. 2		
[sed] g/l	5 *	15	45	5	15	45
t (días)	fracción adsorbida					
0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
1	0.399	0.769	0.834	0.730	0.898	0.869
2	0.736	0.830	0.919	0.934	0.955	0.965
3	0.865	0.936	0.925	0.922	0.967	0.976
4	0.885	0.945	0.946	0.985	0.975	0.983
5	0.905	0.949	0.956	0.965	0.984	0.987
6	0.917	0.955	0.965	0.970	0.985	0.989
7	0.927	0.964	0.970	0.970	0.98	0.988
10	0.936	0.969	0.973	0.970	0.981	0.995
13	0.934	0.970	0.975	0.974	0.984	0.993
17	0.950	0.970	0.977	0.987	0.989	0.995
20	0.954	0.975	0.984	0.980	0.990	0.990
24	0.955	0.985	0.984	0.979	0.990	0.998
28	0.951	0.983	0.989	0.971	0.990	0.996
36	0.967	0.985	0.992	0.982	0.991	0.998
43	0.965	0.983	0.987	0.982	0.994	0.997
50	0.968	0.982	0.993	0.985	0.996	0.994
57	0.973	0.989	0.994	0.982	0.993	0.998

Tabla A.1., cont.

Sedimento L.V. 1				Sedimento L.V. 2		
[sed] g/l	5	15	45	5	15	45
t (días)	fracción adsorbida					
64	0.974	0.984	0.995	0.984	0.995	1.000
71	0.970	0.984	0.994	0.980	0.994	0.999
78	0.965	0.988	0.993	0.982	0.992	0.998
85	0.964	0.984	0.995	0.987	0.995	0.997
92	0.961	0.983	0.991	0.988	0.993	0.998
100	0.971	0.982	0.987	0.985	0.998	0.998
106	0.964	0.989	0.992	0.994	0.996	0.999

Tabla A.2. Adsorción de Co(II), Sed. L.V. 1 y 2, pNaCl=0.16, pCo=5, pH=8.35

[sed] g/l	Sedimento L.V. 1			Sedimento L.V. 2		
	5	15	45	5	15	45
t (días)	fracción adsorbida					
0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
1	0.567	0.705	0.829	0.927	0.884	0.934
2	0.674	0.868	0.937	0.975	0.951	0.970
3	0.733	0.917	0.958	0.980	0.964	0.973
4	0.798	0.928	0.968	0.984	0.969	0.978
5	0.792	0.951		0.978	0.970	0.981
6	0.804	0.938	0.968	0.982	0.973	0.983
7	0.810	0.949	0.976	0.986	0.978	0.985
11	0.860	0.959	0.983	0.989	0.983	0.988
14	0.881	0.965	0.984	0.991	0.985	0.992
18	0.891	0.967		0.991	0.986	0.991
21	0.891	0.965	0.987	0.989	0.987	0.991
25	0.897	0.968	0.988	0.991	0.987	0.991
28	0.914	0.971	0.988	0.992	0.988	0.991
35	0.887	0.971	0.989	0.992	0.988	0.992
42	0.902	0.975	0.989	0.992	0.989	0.992
49	0.926	0.974	0.989	0.992	0.988	0.992
56	0.931	0.976	0.990	0.992	0.989	0.992

Tabla A.2., cont.

[sed] g/l	Sedimento L.V. 1			Sedimento L.V. 2		
	5	15	45	5	15	45
t (días)	fracción adsorbida					
63	0.915	0.974	0.989	0.993	0.993	0.990
70	0.920	0.974	0.989	0.992	0.988	0.992
77	0.925	0.973	0.990	0.992	0.989	0.992
84	0.943	0.973	0.991	0.992	0.989	0.992
93	0.931	0.975	0.991	0.993	0.989	0.993
99	0.934	0.977	0.991	0.992	0.987	0.992
105	0.937	0.978	0.991	0.992	0.989	0.993

Tabla A.3. Adsorción de Co(II), Sed. L.V. 1 sin calcita, pNaCl=0.16, pCo=6, pH=8

[sed] g/l	4.4	13.2	39.5
t (días)	fracción adsorbida		
0	0.000	0.000	0.000
1	0.616	0.913	0.934
2	0.708	0.931	0.965
3	0.710	0.948	0.975
4	0.738	0.945	0.977
5	0.725	0.958	0.978
6	0.762	0.963	0.978
7	0.735	0.961	0.979
10	0.771	0.965	0.982
13	0.810	0.963	0.979
16		0.981	0.966
20	0.791	0.964	0.982
24	0.789	0.975	0.986
27	0.800	0.971	0.980
30	0.770	0.970	0.986
38	0.789	0.976	0.985
45	0.837	0.974	0.983
52	0.846	0.972	0.984
59	0.809	0.977	0.989
66	0.862	0.977	0.988
73	0.849	0.978	0.991
80	0.848	0.979	0.990
87	0.868	0.980	0.993
94		0.982	0.991
101	0.862	0.983	0.990

Tabla A.4. Adsorción de Co(II), Sed. 1 y 2 en agua de mar, pCo=6, pH=8

Sed. L.V. 1				Sed. L.V. 2		
[sed] g/l	5	15	45	5	15	45
t (días)	fracción adsorbida					
0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
1		0.199	0.312	0.284	0.482	0.633
2	0.270	0.473	0.588	0.585	0.702	0.715
3	0.204	0.398	0.695	0.543	0.763	0.799
4	0.254	0.460	0.810	0.647	0.797	0.895
5	0.276	0.585	0.808	0.604	0.847	0.929
6	0.343	0.523	0.798	0.642	0.872	
7	0.212	0.600	0.831	0.672	0.883	0.957
10	0.222	0.597	0.846		0.907	0.972
13	0.294	0.608	0.872	0.716	0.893	0.975
17	0.358	0.619	0.878	0.741	0.912	0.984
20	0.443	0.693	0.906	0.797	0.934	0.989
24	0.425	0.730	0.891	0.804	0.945	0.993
28	0.614	0.752	0.905	0.799	0.944	0.995
36	0.665	0.838	0.939	0.848	0.964	0.996
43	0.691	0.864	0.965	0.847	0.964	0.997
50	0.714	0.841	0.993	0.832	0.977	0.997
57	0.746	0.859	0.982	0.863	0.980	0.999
64	0.820	0.919	0.985	0.870	0.980	0.999

Tabla A.4., cont.

Sed. L.V. 1				Sed. L.V. 2			
[sed] g/l	5	15	45		5	15	45
t (días)	fracción adsorbida						
71	0.806	0.941	0.988		0.866	0.982	0.997
78	0.834	0.944	0.990		0.858	0.987	0.982
85	0.750	0.982	0.999		0.874	0.980	0.997
92	0.743	0.969	0.997		0.863	0.980	0.997
100	0.807	0.989	0.989		0.881	0.986	0.999
106	0.871	0.990	0.992		0.871	0.987	0.998

Tabla A.5. Adsorción de Co(II), sedimento L.V. 1 sin calcita, agua de mar. pCo=6, pH=8

[sed] g/l	4.4 g/l	13.2g/l	39.5g/l
t (días)	fracción adsorbida		
0	0.000	0.000	0.000
1		0.490	0.509
2	0.359	0.487	0.522
3	0.385	0.553	0.661
4	0.413	0.598	0.706
5		0.623	0.709
6	0.413	0.585	0.670
7	0.414	0.582	0.742
10		0.632	0.747
13	0.407	0.663	0.763
17	0.495		0.772
21	0.476	0.593	0.766
24	0.447	0.676	0.743
27	0.456	0.632	0.773
35	0.525	0.661	0.774
42	0.551	0.659	0.773
49	0.571	0.684	0.782
56	0.576	0.700	0.760
63	0.548	0.753	0.842
70	0.561	0.781	0.861
77	0.653	0.760	0.862
84	0.687	0.763	0.898
91		0.766	0.853
98	0.710	0.763	0.875
105	0.727	0.725	0.837

Tabla A.6. Adsorción de Co(II) en Sed. L.V.1 sin calcita, diluciones de agua de mar. pH=8, [sed]=13.2 g/l

% agua de mar	1	5	10	14	29	59	71	100
t (días)	fracción adsorbida							
0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
1	0.905	0.834	0.756	0.759	0.680	0.473	0.548	0.199
2	0.942	0.888	0.823		0.759	0.588	0.587	0.473
3	0.955	0.915	0.864	0.859	0.774	0.614	0.646	0.398
4	0.961	0.912	0.872	0.874	0.814	0.610	0.694	0.460
5	0.964	0.926	0.888	0.891		0.625		0.585
6	0.970	0.925	0.889	0.904	0.834	0.644	0.763	0.523
7	0.969	0.933	0.893	0.911	0.852	0.649	0.757	0.600
9				0.924	0.859		0.762	
11	0.977	0.942	0.913			0.637		
12				0.915	0.865		0.730	
14	0.980	0.944	0.909			0.735		
16				0.932	0.882		0.789	
17								0.619
18	0.978	0.956	0.913			0.720		
19				0.926	0.889		0.783	
20								0.693
21	0.979	0.956	0.924			0.704		
23				0.941	0.879		0.802	
24								0.730
25	0.986	0.951	0.922			0.688		
26				0.944	0.904		0.798	
29	0.985	0.953	0.918			0.720		
30				0.938	0.907		0.786	

Tabla A.6., cont.

% agua de mar	1	5	10	14	29	59	71	100
t (días)	fracción adsorbida							
32	0.988	0.962	0.936					
36								0.838
37				0.949	0.901		0.807	
39	0.985	0.962	0.945			0.724		
43								0.864
44				0.954	0.907		0.804	
45	0.983	0.959	0.945			0.796		
50				0.949	0.910		0.835	0.841
52	0.985	0.965	0.948			0.766		
57								0.859
59	0.988	0.972	0.951			0.773		
64				0.952	0.919		0.820	0.919
66	0.987	0.962	0.954			0.762		
71								0.941
72	0.983	0.967	0.950			0.749	0.862	
78								0.944
79				0.957	0.926		0.889	
84	0.986	0.970	0.955			0.802		
85								0.982
86				0.964	0.917		0.848	
92	0.987	0.972	0.965			0.820		0.969
99	0.986	0.969	0.965			0.849		
105		0.973	0.950			0.778		
112					0.939		0.886	

Tabla A.7. Adsorción de Co(II), variable $[Mg^{2+}]$. Sed. L.V. 1 y L. V. 2. $pCo=6$, $pH=8.3$, $pNaCl=0.16$, $[Sed]=15$ g/l.

Sedimento Laguna Verde 1					Sedimento Laguna Verde 2			
$[Mg^{2+}], M$	0.000	0.020	0.056	0.100	0.000	0.020	0.056	0.100
t (días)	fracción adsorbida							
0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
1	0.769	0.396	0.249	0.223	0.898	0.747	0.586	0.505
2	0.830	0.796	0.688		0.955	0.884	0.834	0.760
3	0.936		0.669	0.604	0.967	0.910		
4	0.945	0.837	0.720	0.656	0.975	0.913	0.875	0.838
5	0.949		0.781	0.746	0.984			
6	0.955				0.985	0.937	0.896	0.902
7	0.964			0.560	0.980			
9		0.876	0.754	0.603			0.872	
10	0.969				0.981			
12		0.863	0.735	0.641		0.929	0.905	0.930
13	0.970				0.984			
15		0.875	0.783	0.677		0.937	0.929	0.960
17	0.970				0.989			
19		0.894	0.815	0.706		0.937		0.989
20	0.975				0.990	0.993		
22		0.885	0.816	0.755			0.953	
24	0.985				0.990			
26		0.898	0.794	0.754		0.988	0.980	0.986
28	0.983				0.990			
29		0.915	0.846	0.778		0.972	0.974	0.985
33		0.926	0.870	0.821		0.982	0.986	0.986
36	0.985				0.991			

Tabla A.7., cont.

Sedimento Laguna Verde 1					Sedimento Laguna Verde 2			
[Mg ²⁺], M	0.000	0.020	0.056	0.100	0.000	0.020	0.056	0.100
t (días)	fracción adsorbida							
41		0.924	0.873	0.828		0.986	0.977	0.995
43	0.983				0.994			
49		0.941	0.883	0.839		0.992	0.979	0.992
50	0.982				0.996			
56		0.950	0.883	0.849		0.991	0.984	0.986
57	0.989				0.993			
63		0.943	0.890	0.858		0.993	0.989	0.989
64	0.984				0.995			
70		0.943	0.900	0.834		0.991	0.990	0.993
71	0.984				0.994			
77		0.957	0.898	0.853		0.994	0.992	0.994
78	0.988				0.992			
84		0.940	0.905	0.865		0.993	0.988	0.992
85	0.984				0.995			
91		0.947	0.918	0.895		0.990	0.990	0.995
92	0.983				0.993			
98		0.948	0.911	0.890		0.996	0.993	0.993
100	0.982				0.998			
105		0.955	0.936	0.892		0.995	0.989	0.996
106	0.989				0.996			
112		0.959	0.926	0.917		0.991	0.995	0.994

Tabla A.8. Adsorción de Co(II), variable $[Mg^{2+}]$, Sed. L.V. 1 sin calcita 13.2 g/l, $pCo=6$ M, $pNaCl=0.16$, $pH=8.1$

$[Mg^{2+}]$, M	0.00056	0.0028	0.0056	0.028	0.033
t (días)	fracción adsorbida				
0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
1	0.928	0.754	0.751	0.557	0.630
2	0.939	0.779	0.746	0.631	0.727
3	0.951	0.849	0.834	0.652	0.773
4	0.952	0.906	0.874	0.779	0.785
5	0.959	0.917	0.894	0.775	0.780
6	0.970	0.916	0.889	0.785	0.787
7		0.926	0.899	0.800	0.812
11	0.964	0.940	0.900	0.835	0.837
14	0.965	0.935	0.914	0.831	0.840
18	0.968	0.955	0.920	0.855	0.899
21	0.976	0.952	0.929	0.874	0.873
25	0.960	0.946	0.933	0.872	0.888
28	0.976	0.948	0.938	0.879	0.889
35	0.978	0.955	0.944	0.890	0.906
42	0.976	0.956	0.955	0.905	0.918
49	0.973	0.961	0.950	0.890	0.911
56	0.980	0.967	0.948	0.915	0.915
63	0.979	0.967	0.949	0.937	0.922
70	0.984	0.967	0.952	0.940	0.918
77	0.984	0.968	0.959	0.921	0.927
84	0.986	0.967	0.952	0.919	0.945
91	0.986	0.965	0.962	0.932	0.938
98	0.987	0.969	0.960	0.927	0.943
105	0.983	0.972	0.964	0.909	

Tabla A.9. Adsorción de Co(II) en Sed. L.V.1, diluciones de agua de mar, pCo=6, [sed]=15 g/l, pH=7.8-8.3.

% agua de mar	14.3	28.6	71.4	100
t (días)	fracción adsorbida			
0	0.000	0.000	0.000	0.000
1	0.759	0.680	0.548	0.199
2		0.759	0.587	0.473
3	0.859	0.774	0.646	0.398
4	0.874	0.814	0.694	0.460
5	0.891			0.585
6	0.904	0.834	0.763	0.523
7	0.911	0.852	0.757	0.600
9	0.924	0.859	0.762	
10				0.597
12	0.915	0.865	0.730	
13				0.608
16	0.932	0.882	0.789	
17				0.619
19	0.926	0.889	0.783	
20				0.693
23	0.941	0.879	0.802	
24				0.730
26	0.944	0.904	0.798	
28				0.752
30	0.938	0.907	0.786	
36				0.838
37	0.949	0.901	0.807	
43				0.864
44	0.954	0.907	0.804	

Tabla A.9., cont.

‰ agua de mar	14.3	28.6	71.4	100
t (días)	fracción adsorbida			
50	0.949	0.910	0.835	0.841
57				0.859
58	0.955	0.909	0.830	
64	0.952	0.919	0.820	0.919
71				0.941
72			0.862	
78				0.944
79	0.957	0.926	0.889	
85				0.982
86	0.964	0.917	0.848	
92				0.969
100				0.989
106				0.990
112	0.968	0.939	0.886	

Tabla A.10. Adsorción de Co(II) en Sed. L.V.2, diluciones de agua de mar, pCo=6, [sed]=15 g/l, pH=8.1-8.4.

% agua de mar	14.3	28.6	71.4	100
t (días)	fracción adsorbida			
0	0.000	0.000	0.000	0.000
1	0.906	0.799	0.689	0.482
2	0.941	0.891	0.800	0.702
3	0.939	0.894	0.804	0.763
4	0.950		0.805	0.797
5	0.958	0.931	0.854	0.847
6	0.990	0.935	0.853	0.872
7	0.973	0.935	0.864	0.883
9	0.967	0.936	0.862	
10				0.907
12	0.972	0.937		
13				0.893
16	0.968	0.948	0.867	
17				0.912
19	0.995	0.962	0.866	
20				0.934
23	0.998	0.976	0.891	
24				0.945
26	1.000	0.955	0.887	
28				0.944
30	0.995	0.978	0.884	
36				0.964
37	0.998	0.97	0.882	
43				0.964

Tabla A.10., cont.

% agua de mar	14.3	28.6	71.4	100
t (días)	fracción adsorbida			
44	0.994	0.997	0.891	
50	0.997	0.989	0.903	0.977
57			*	0.980
58	1.000	0.996	0.903	
64	0.999	0.964	0.901	0.980
71				0.982
72	1.000	0.995	0.922	
78				0.987
79	0.997	0.964	0.913	
85				0.980
86	0.999	0.997	0.900	
92				0.980
100				0.986
106				0.987
112	1.000	0.995	0.928	

Tabla A.11. Adsorción de Co(II) en Sed. L.V. 1 sin calcita, diferentes media. pCo=6, [Sed]=4.4 g/l, pH=7.5-8.1.

[NaCl], M	0.001	0.7	agua de mar
t (días)	fracción adsorbida		
0	0.000	0.000	0.000
1	0.821	0.616	
2	0.836	0.708	0.359
3	0.875	0.71	0.385
4	0.906	0.738	0.413
5	0.903	0.725	
6	0.922	0.762	0.413
7	0.905	0.735	0.414
10		0.771	
11	0.933		
13		0.810	0.407
14	0.938		
17			0.495
18	0.929		
20		0.791	
21	0.950		0.476
24		0.789	0.447
25	0.933		
27		0.8	0.456
28	0.950		
30		0.770	
35	0.951		0.525
38		0.789	

Tabla A.11., cont.

[NaCl],M	0.001	0.7	agua de mar
t (días)	fracción adsorbida		
42	0.949		0.551
45		0.837	
49	0.946		0.571
52		0.846	
56	0.956		0.576
59		0.809	
63	0.951		0.548
66		0.862	
70	0.961		0.561
73		0.849	
77	0.969		0.653
80		0.848	
84	0.967		0.687
87		0.868	
91	0.967		
98	0.961		0.710
105	0.975	0.862	0.727

Tabla A.12. Adsorción de Co(II) en Sed. L.V.1 y L.V.2, diferentes media. [Sed]=15 g/l, pCo=5, pH=7.8-8.4.

		Sedimento L.V. 1		Sedimento L.V. 2	
[NaCl],M		10 ⁻³	0.7	10 ⁻³	0.7
t (días)	fracción adsorbida				
0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
1	0.793	0.567	0.880	0.927	
2	0.861	0.674	0.963	0.975	
3	0.931	0.733	0.969	0.980	
4		0.798	0.977	0.984	
5		0.792	0.977	0.978	
6	0.938	0.804	0.977	0.982	
7	0.952	0.810	0.980	0.986	
11	0.958	0.860	0.981	0.989	
14	0.968	0.881	0.978	0.991	
18	0.961	0.891	0.981	0.991	
21	0.969	0.891	0.980	0.989	
25	0.966	0.897	0.983	0.991	
28	0.962	0.914	0.983	0.992	
35	0.975	0.887	0.982	0.992	
42	0.971	0.902	0.981	0.992	
49	0.973	0.926	0.983	0.992	

Tabla A.12., cont.

		Sedimento L.V. 1		Sedimento L.V. 2	
[NaCl], M		10 ⁻³	0.7	10 ⁻³	0.7
t (días)	fracción adsorbida				
56	0.977	0.931			0.992
63	0.975	0.915	0.985		0.993
70	0.975	0.920	0.986		0.992
77	0.977	0.925	0.984		0.992
84	0.975	0.943	0.985		0.992
93	0.978	0.931	0.990		0.993
99	0.978	0.934	0.986		0.992
105	0.982	0.937	0.987		0.992

Tabla A.13. Adsorción de Co(II) en calcita, variable $[Mg^{2+}]$, 60 g/l calcita. $pCo=6$, $pH=8.3$, $pNaCl=0.16$

$[Mg^{2+}], M$	0.00056	0.0028	0.0056	0.033
t (días)	fracción adsorbida			
0	0.000	0.000	0.000	0.000
1	0.479	0.335	0.236	0.188
2	0.610	0.397	0.372	0.156
3	0.599	0.463	0.376	0.207
4	0.588	0.466	0.326	0.190
5	0.555	0.470	0.366	0.256
6	0.649	0.448	0.465	0.170
7	0.583	0.431	0.340	0.176
11	0.651	0.419	0.326	0.211
14	0.603	0.543	0.408	0.265
18	0.624	0.517	0.375	0.272
21	0.631	0.507	0.415	0.261
25	0.643	0.468	0.510	0.233
29	0.633	0.587	0.491	0.173
32	0.673	0.462	0.375	0.458
39	0.669	0.524	0.394	0.295
45	0.666	0.520	0.401	0.329
52			0.388	0.224
59	0.625	0.438	0.397	0.309
66	0.734	0.584	0.542	0.349
72	0.643	0.525	0.556	0.249
84	0.694	0.480	0.471	0.474
92		0.533	0.483	0.248
99	0.772	0.459	0.550	0.427
105	0.758	0.692	0.471	

Tabla A.14. Adsorción de Co(II) en calcita, diferentes media. $[CaCO_3]=60$ g/l, $pCo=6$, $pH=7.8-8.5$

[NaCl], M	0.001	0.7	agua de mar
t (días)	fracción adsorbida		
0	0.000	0.000	0.000
1	0.510	0.500	
2	0.590	0.520	0.083
3	0.560	0.510	0.059
4	0.690	0.520	0.060
5	0.660	0.510	0.080
7	0.640	0.530	0.078
11	0.620	0.500	0.064
14	0.650	0.490	0.055
18	0.600	0.530	0.084
21	0.670	0.350	0.056
25	0.650	0.520	0.074
29	0.720	0.570	0.075
32	0.700	0.650	0.093
39	0.790	0.560	0.100
45	0.670	0.550	0.076
52	0.660	0.490	0.056
59	0.670	0.610	0.083
66	0.690	0.590	0.097
72	0.670	0.570	0.087
84	0.680	0.620	0.085
91	0.760	0.590	0.095
99	0.730	0.600	0.093
105	0.770	0.580	0.089

Tabla A.15. Adsorción de Co(II) en calcita, diluciones de agua de mar. $[CaCO_3]=60$ g/l, $pCo=6$, $pH=7.8-8.2$.

% agua de mar	1	5	10	59	100
t (días)	fracción adsorbida				
0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
1	0.520	0.350	0.260	0.130	
2	0.550	0.460	0.280	0.100	0.083
3	0.580	0.400	0.280	0.090	0.059
4	0.590	0.410	0.290	0.100	0.060
5	0.620	0.390	0.350	0.100	0.080
6	0.630		0.390	0.060	0.034
7	0.640	0.430	0.270	0.090	0.078
11	0.620	0.410	0.310	0.080	0.064
14	0.630	0.410	0.300	0.070	0.055
18	0.720	0.460	0.340	0.130	0.084
21	0.660	0.500	0.320	0.140	0.056
25	0.630	0.460	0.350	0.150	0.074
29	0.680	0.470	0.460	0.110	0.075
32	0.690	0.440	0.330	0.110	0.093
39	0.670	0.440	0.330	0.100	0.100
45	0.620	0.510	0.290	0.090	0.076
52	0.730	0.460	0.320	0.110	0.056
59	0.720	0.520	0.350	0.110	0.083
66	0.700	0.430	0.350	0.110	0.097
72	0.710	0.410	0.320	0.100	0.087
84	0.710	0.540	0.340	0.120	0.085
91	0.680	0.440	0.400	0.130	0.095
99	0.760	0.550	0.360	0.130	0.093
105	0.690	0.480	0.400	0.130	0.089

Tabla A.16. Estudio de reversibilidad

Muestra	1	1s	2	2s	1	1s	2	2s
[sed]g/l	15	13.2	15	13.2	15	13.2	15	13.2
	[Mg ²⁺]=0.003M, pH=8.2				agua de mar, 9.5%, pH=8.2			

t (días)	fracción adsorbida							
0	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
1	0.96	0.93	0.98	0.98	0.94	0.87	0.96	0.95
2	0.97	0.91	0.98	0.98	0.93	0.86	0.97	0.96
3	0.97	0.94	1.00	0.97	0.93	0.89	0.97	0.95
4	0.97	0.94	0.98	0.98	0.93	0.87	0.97	0.96
5	0.97	0.94	0.98	0.98	0.94	0.86	0.97	0.97
6	0.97	0.94	0.99	0.98	0.97	0.88	0.97	0.95
7	0.97	0.94	0.98	0.98	0.94	0.89	0.97	0.96

	[Mg ²⁺]=0.016M, pH=8.2	agua de mar, 23.8%, pH=8.1
--	------------------------------------	----------------------------

t (días)	fracción adsorbida							
0	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
1	0.94	0.88	0.97	0.94	0.91	0.85	0.95	0.92
2	0.94	0.87	0.96	0.94	0.90	0.82	0.93	0.92
3	0.94	0.87	0.96	0.95	0.91	0.83	0.95	0.92
4	0.94	0.87	0.97	0.95	0.90	0.84	0.96	0.93
5	0.94	0.88	0.97	0.95	0.90	0.84	0.95	0.94
6	0.94	0.89	0.97	0.95	0.89	0.83	0.94	0.92
7	0.94	0.90	0.97	0.95	0.89	0.83	0.94	0.93

Tabla A.16., cont.

Muestra	1	1s	2	2s	1	1s	2	2s
[sed]g/l	15	13.2	15	13.2	15	13.2	15	13.2
	[Mg ²⁺]=0.056M, pH=8.2				agua de mar, 47.6%, pH=8.1			
t (días)	fracción adsorbida							
0	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
1	0.89	0.78	0.93	0.92	0.87	0.79	0.94	0.89
2	0.89	0.84	0.935	0.92	0.86	0.78	0.92	0.89
3	0.91	0.83	0.94	0.92	0.86	0.78	0.91	0.89
4	0.91	0.85	0.95	0.93	0.85	0.76	0.92	0.89
5	0.91	0.86	0.95	0.93	0.86	0.75	0.92	
6	0.93	0.86	0.94	0.93	0.87	0.80	0.92	0.90
7	0.93	0.87	0.95	0.93	0.87	0.80	0.93	0.90

	[HCl]=0.032M, pH=2				[EDTA]=1.6x10 ⁻³ M, pH=7.3			
t (días)	fracción adsorbida							
0		1.00		1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
1		0.07		0.13	0.50	0.28	0.51	0.35
2		0.06		0.11	0.36	0.22	0.43	0.31
3		0.08		0.11	0.40	0.20	0.30	0.29
4		0.07		0.13	0.36	0.19	0.32	0.25
5		0.07		0.08	0.37	0.21	0.32	0.25
6		0.06		0.09	0.33	0.14		0.23
7		0.07		0.08	0.32	0.14	0.29	0.20

Tabla A.17. Titulación potenciométrica de Sed. L.V. 1 en NaCl

Sed.L.V.1 en NaCl 0.02N
[SOH] = 0.00243 M

[NaOH], mM	pH	a	$a+(I)^{1/2}$	$\text{pH}-\log(a/1-a)$	$a-\log[\text{NaCl}]$
-0.551	5.075	0.2229	0.364	5.566	1.922
-0.504	6.043	0.2070	0.348	6.575	1.906
-0.456	6.543	0.1875	0.329	7.129	1.887
-0.409	6.930	0.1683	0.310	7.573	1.867
-0.361	7.300	0.1486	0.290	8.007	1.848
-0.314	7.672	0.1294	0.271	8.449	1.828
-0.266	8.187	0.1102	0.252	9.043	1.809
-0.219	8.685	0.0925	0.234	9.626	1.791
-0.171	9.045	0.0757	0.217	10.08	1.775
-0.124	9.300	0.0606	0.202	10.44	1.760
-0.076	9.503	0.0466	0.188	10.76	1.746
-0.029	9.640	0.0328	0.174	11.06	1.732
0.019	9.738	0.0186	0.160	11.41	1.718

Tabla A.17., cont.

Sed. L.V. 1 en NaCl 0.2N

[NaOH], mM	pH	a	$a+(I)^{1/2}$	$\text{pH}-\log(a/1-a)$	$a-\log[\text{NaCl}]$
-0.683	5.267	0.2783	0.725	5.582	0.977
-0.635	5.794	0.2605	0.708	6.149	0.959
-0.588	6.226	0.2417	0.689	6.624	0.941
-0.540	6.583	0.2221	0.669	7.029	0.921
-0.493	7.004	0.2029	0.650	7.500	0.902
-0.445	7.539	0.1833	0.631	8.089	0.882
-0.398	8.129	0.1646	0.612	8.736	0.864
-0.350	8.652	0.1467	0.594	9.318	0.846
-0.303	9.015	0.1309	0.578	9.739	0.830
-0.255	9.249	0.1156	0.563	10.03	0.815
-0.208	9.424	0.1015	0.549	10.27	0.800
-0.160	9.558	0.0875	0.535	10.48	0.786
-0.113	9.673	0.0747	0.522	10.67	0.774

Tabla A.18. Titulación potenciométrica de Sed. L.V. 1 en $MgCl_2$

Sed. L.V. 1 en $MgCl_2$ 0.02M
[SOH] = 0.00127 M

[NaOH], mM	pH	a	$a+(I)^{1/2}$	$pH+\log(a/1-a)$	$a-\log[NaCl]$
-0.200	4.927	0.1465	0.391	4.089	1.368
-0.176	5.281	0.1337	0.379	4.397	1.356
-0.152	5.572	0.1172	0.362	4.622	1.339
-0.129	5.797	0.1001	0.345	4.770	1.322
-0.105	6.094	0.0819	0.327	4.972	1.304
-0.081	6.353	0.0635	0.309	5.112	1.285
-0.058	6.591	0.0451	0.290	5.192	1.267
-0.033	6.846	0.026	0.271	5.200	1.248

[NaOH], mM	pH	a	$a+(I)^{1/2}$	$pH-\log(a/1-a)$	$a-\log[NaCl]$
0.014	7.324	0.0107	0.256	9.217	1.233
0.038	7.677	0.0291	0.274	9.127	1.251
0.063	7.905	0.0484	0.293	9.126	1.270
0.085	8.185	0.0655	0.310	9.267	1.287
0.109	8.393	0.0833	0.328	9.362	1.305
0.134	8.547	0.1020	0.347	9.419	1.324
0.158	8.631	0.1201	0.365	9.423	1.342
0.182	8.732	0.1379	0.383	9.455	1.360
0.206	8.780	0.1562	0.401	9.440	1.378
0.230	8.820	0.1745	0.419	9.422	1.396
0.251	8.889	0.1899	0.435	9.446	1.412
0.275	8.947	0.2076	0.453	9.465	1.430

Tabla A.18., cont.

Sed. L.V. 2 en $MgCl_2$ 0.2M

[NaOH], mM	pH	a	$a+(I)^{1/2}$	$pH+\log(a/1-a)$	$a-\log[NaCl]$
-0.353	8.277	0.2805	1.056	7.747	0.502
-0.329	8.306	0.2618	1.036	7.735	0.484
-0.281	8.364	0.2243	0.999	7.705	0.446
-0.234	8.418	0.1877	0.962	7.661	0.410
-0.186	8.484	0.1505	0.925	7.612	0.372
-0.139	8.542	0.1141	0.889	7.531	0.336
-0.091	8.608	0.0773	0.852	7.741	0.299
-0.044	8.650	0.0405	0.815	7.154	0.262

[NaOH], mM	pH	a	$a+(I)^{1/2}$	$pH-\log(a/1-a)$	$a-\log[NaCl]$
0.004	6.131	0.0036	0.778	11.13	0.225
0.051	8.749	0.0329	0.809	10.10	0.255
0.099	8.783	0.0697	0.844	9.788	0.292
0.146	8.816	0.1062	0.881	9.621	0.328
0.194	8.866	0.1429	0.918	9.523	0.365
0.241	8.837	0.1806	0.955	9.373	0.402
0.289	8.882	0.2174	0.992	9.318	0.439
0.336	8.917	0.2535	1.028	9.265	0.476
0.384	8.947	0.2905	1.065	9.214	0.512

Tabla A.19. Titulación potenciométrica de Sed., L.V. 2 en NaCl

Sed. L.V. 2 en NaCl 0.02M					
[SOH] = 0.0177 M					
[NaOH], mM	pH	a	$a+(I)^{1/2}$	$pH+\log(a/1-a)$	$a-\log[NaCl]$
-0.351	5.164	0.0194	0.161	3.409	1.718
-0.276	5.611	0.0154	0.157	3.755	1.714
-0.202	6.047	0.0114	0.153	4.056	1.710
-0.127	6.451	0.0072	0.149	4.258	1.706
-0.053	6.763	0.0030	0.144	4.186	1.702

[NaOH], mM	pH	a	$a+(I)^{1/2}$	$pH-\log(a/1-a)$	$a-\log[NaCl]$
0.022	7.325	0.0012	0.143	10.19	1.7002
0.096	7.904	0.0054	0.147	10.12	1.7044
0.171	8.495	0.0095	0.151	10.46	1.7084
0.245	8.972	0.0132	0.155	10.79	1.7122
0.320	9.274	0.0168	0.158	10.99	1.7158
0.394	9.560	0.0199	0.161	11.20	1.7119
0.469	9.729	0.0230	0.164	11.31	1.7219
0.543	9.867	0.0258	0.167	11.39	1.7248

Tabla A.19., cont.

Sed. L.V. 2 en NaCl 0.2M

[NaOH], mM	pH	a	$a+(I)^{1/2}$	$\text{pH}-\log(a/1-a)$	$a-\log[\text{NaCl}]$
-0.058	5	0.0026	0.450	2.312	0.7015

[NaOH], mM	pH	a	$a+(I)^{1/2}$	$\text{pH}-\log(a/1-a)$	$a-\log[\text{NaCl}]$
0.011	5.563	0.0008	0.448	8.568	0.6998
0.037	6.008	0.0022	0.449	8.573	0.7011
0.085	6.735	0.0048	0.452	8.954	0.7038
0.132	7.201	0.0074	0.455	9.227	0.7064
0.180	7.514	0.0101	0.457	9.405	0.7091
0.227	8.071	0.0127	0.460	9.862	0.7117
0.275	8.552	0.0152	0.462	10.26	0.7142
0.322	8.950	0.0175	0.465	10.60	0.7164
0.370	9.210	0.0196	0.467	10.81	0.7185
0.417	9.426	0.0214	0.469	10.99	0.7200
0.465	9.598	0.0230	0.470	11.13	0.7220
0.512	9.742	0.0244	0.472	11.25	0.7234
0.560	9.865	0.0256	0.473	11.35	0.7246
0.607	9.976	0.0265	0.474	11.44	0.7255

Tabla A.20. Titulación potenciométrica de Sed. L.V. 2 en MgCl_2

Sed. L.V. 2 en MgCl_2 0.02 M
$[\text{SOH}] = 0.00885 \text{ M}$

$[\text{NaOH}]$, mM	pH	a	$a+(I)^{1/2}$	$\text{pH}+\log(a/1-a)$	$a-\log[\text{NaCl}]$
-0.251	4.795	0.0262	0.271	3.152	1.248
-0.203	5.144	0.0220	0.267	3.423	1.244
-0.156	5.720	0.0174	0.262	3.895	1.239
-0.108	6.209	0.0121	0.257	4.225	1.234
-0.061	6.581	0.0069	0.252	4.348	1.229
-0.014	7.251	0.0015	0.246	4.367	1.223

$[\text{NaOH}]$, mM	pH	a	$a+(I)^{1/2}$	$\text{pH}-\log(a/1-a)$	$a-\log[\text{NaCl}]$
0.034	8.367	0.0035	0.248	10.75	1.225
0.082	9.054	0.0076	0.253	11.10	1.229
0.129	9.294	0.0117	0.257	11.15	1.234
0.177	9.432	0.0161	0.261	11.15	1.238
0.224	9.532	0.0204	0.265	11.14	1.242

Tabla A.20., cont.

Sed. L.V. 2 en $MgCl_2$ 0.2 M

[NaOH], mM	pH	a	$a+(I)^{1/2}$	$pH+\log(a/1-a)$	$a-\log[NaCl]$
-0.277	8.682	0.0322	0.807	7.084	0.254
-0.229	8.722	0.0269	0.801	7.043	0.249
-0.182	8.776	0.0217	0.796	7.002	0.244
-0.134	8.823	0.0164	0.791	6.925	0.238
-0.087	8.863	0.0112	0.786	6.798	0.233
-0.040	8.899	0.0060	0.781	6.558	0.229
-0.008	8.925	0.0007	0.775	5.651	0.223

[NaOH], mM	pH	a	$a+(I)^{1/2}$	$pH-\log(a/1-a)$	$a-\log[NaCl]$
0.056	8.950	0.0046	0.779	11.17	0.226
0.103	8.982	0.0098	0.784	10.87	0.232
0.151	9.057	0.0149	0.789	10.76	0.237
0.198	9.092	0.0200	0.795	10.66	0.242
0.246	9.123	0.0253	0.800	10.59	0.247
0.293	9.149	0.0304	0.805	10.53	0.252
0.341	9.176	0.0357	0.810	10.49	0.258
0.388	9.201	0.0408	0.815	10.45	0.263
0.436	9.224	0.0461	0.821	10.42	0.268

Tabla A.21. Adsorción como función de pH

pH	Sedimento L.V. 1 sin CaCO ₃			Sedimento L.V. 2 sin CaCO ₃		
	NaCl, M			NaCl, M		
	0.01	0.10	0.70	0.01	0.10	0.70
3.67					0.15	
3.73		0.07				
4.11						0.22
4.18		0.12				
4.35			0.05			
4.50		0.11				
4.84	0.16					
4.96					0.27	
5.03			0.05			
5.07			0.07			
5.09		0.14				
5.18	0.22					
5.65	0.33					0.35
5.97				0.56		
6.14						0.71
6.30				0.71		
6.63				0.85		
6.88				0.93		
6.97	0.97					
6.99	0.94					
7.01			0.17			
7.04	0.87					
7.06				0.96		
7.11					0.95	

Tabla A. 21., cont.

pH	Sedimento L.V. 1 sin CaCO ₃			Sedimento L.V. 2 sin CaCO ₃		
	NaCl, M			NaCl, M		
	0.01	0.10	0.70	0.01	0.10	0.70
7.16						0.94
7.23				0.98	0.96	
7.28	0.96					
7.35						0.96
7.37					0.97	
7.43				0.99		
7.51			0.65			
7.52	0.99				0.98	
7.58				0.99		0.97
7.63		0.87				
7.70					0.99	
7.74						0.98
7.82			0.87			
7.89				0.99		
7.92					0.99	0.98
7.98			0.93			
8.01					0.99	
8.03		0.97				
8.07			0.95			
8.08			0.96			
8.10			0.97		0.99	
8.15						0.98
8.16					0.99	
8.18						0.98
8.20						0.98

Tabla A. 21., cont.

	Sedimento L.V. 1 sin CaCO ₃			Sedimento L.V. 2 sin CaCO ₃		
	NaCl, M			NaCl, M		
pH	0.01	0.10	0.70	0.01	0.10	0.70
8.27			0.97			
8.28	0.99			0.99		
8.33				0.99		
8.37			0.98			
8.43		0.99				
11.56		0.99				