

CURVAS DE TITULACIÓN POTENCIOMÉTRICA ÁCIDO-BASE DE UNA BENTONITA

Liz Adriana Pinilla Cuenca, Jorge Alejo Pinzón Bello***

Recibido: 23/11/01 Aceptado: 14/12/01

Palabras clave: bentonita, titulación potenciométrica, comportamiento ácido-base

Keywords: bentonite, potentiometric titration, acid-base behavior

RESUMEN

Se estudió el comportamiento ácido-base de una bentonita colombiana proveniente del Valle del Cauca, mediante experimentos de titulación potenciométrica.

Se escogió el método de titulación por retroceso, ya que la técnica de titulación continua no produce una curva única de valoración.

La curva de titulación muestra tres puntos de inflexión, establecidos mediante los máximos en la curva derivada, en valores de pH de 4,8; 6,2 y 6,8, que indican tres tipos de sitios ácidos, identificados con los mecanismos de intercambio iónico presentes en la bentonita.

El primer sitio ácido, y el más fuerte, se manifiesta como un mecanismo de

sustitución de los iones interlaminares, de la estructura 2:1, por iones H^+ . El segundo y el tercero son consecuencia de sitios de enlaces rotos o defectos de la red cristalina localizados en bordes y aristas, que originan sitios de acomplejamiento superficial de dos tipos: silanol ($\equiv SiOH$) y aluminol ($\equiv AlOH$)

ABSTRACT

The acid-base behavior of a colombian bentonite from the Cauca Valley was studied by potentiometric titration.

Back-titration was used because continuous titration does not give a unique curve.

The titration curve shows three inflection points at pH 4.8, 6.2, and 6.8 determined by means of the derivative. They indicate three types of acid sites. The first and strongest acid site is manifested as a substitution mechanism of the interlayer ions of the 2:1 structure by H^+ . The second and third are a consequence of the broken bonds or defects of the crystal lattice in edges that originate surface com-

* lizpinilla@yahoo.com

** Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia, AA. 14490, Bogotá D.C., Colombia.

plexing sites of silanol ($\equiv\text{SiOH}$) and aluminol ($\equiv\text{AlOH}$) types.

INTRODUCCIÓN

La bentonita es un mineral arcilloso formado principalmente por montmorillonita, un silicato de magnesio y aluminio hidratado, que pertenece al grupo de los filosilicatos, y que por su composición química se clasifica dentro de la categoría de las esmectitas, cuya fórmula general es $(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)\text{O}_{10}(\text{Al}_{2-y}\text{Mg}_y)(\text{OH})_2\text{M}_{x+y}\cdot(1)$. Está constituida por dos series de tetraedros de sílice, entre las cuales se intercala una capa de octaedros de alúmina. Debido a sustituciones isomórficas en la red cristalina, se crea un déficit de carga positiva que es compensado por cationes intercambiables superficiales, los cuales determinan algunas de las características de la bentonita tales como hinchamiento, estabilidad de la suspensión y pH (2).

Las curvas de titulación del sistema agua-arcilla han sido utilizadas como una forma de determinar los centros ácidos superficiales presentes en el mineral, y como una manera de calcular la capacidad de intercambio iónico de los minerales arcillosos, aunque de una forma poco precisa, ya que los puntos de equivalencia no son bien definidos.

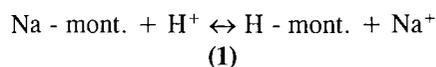
La mayoría de los trabajos sobre titulación de arcillas presentan una titulación continua de la suspensión; mediante este procedimiento, en periodos cortos se obtienen curvas de pH en función de la cantidad de ácido o base adicionado, que reflejan el comportamiento de protonación/deprotonación de sitios superficiales. Sin embargo,

con este procedimiento se tiene un ciclo de histéresis entre la titulación directa y la inversa, y la forma de la curva depende de la velocidad de adición del valorante.

Trabajos más recientes proponen la técnica de titulación por retroceso como una manera de obviar los inconvenientes de la titulación continua. La cantidad de ácido (o base) requerida para la titulación se resta de la cantidad original de base (o ácido) adicionada, con lo cual se tiene la cantidad neta de ácido (o base) consumida por la superficie (3,4).

De esta manera se puede determinar si el fenómeno de adsorción y desorción de los iones H^+ procede por el mismo camino de la rama de titulación, o si éste se ve afectado por fenómenos de disolución o precipitación de elementos estructurales, tales como Fe, Al, Si, o de intercambio iónico como resultado del mismo proceso, ocasionando así el fenómeno de histéresis, en el cual la rama de titulación hacia la forma ácida difiere de la titulación hacia el punto original de partida.

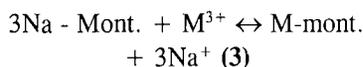
Considerando la siguiente reacción de intercambio protónico sobre una arcilla homoiónica de sodio, se explica como la disolución afecta la titulación:



Una arcilla contiene hidróxidos ligeramente solubles tales como $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ó $\text{Al}(\text{OH})_3$. Cuando se somete el mineral a valores bajos de pH, la solubilidad de esos sólidos aumenta. El proceso de disolución consume protones, es decir:



Cuando los cationes M^{3+} son liberados a la solución en presencia de un intercambiador iónico, ocurre la siguiente reacción:



Los metales trivalentes generados por la disolución de $M(OH)_3$ y liberados a la solución son removidos parcialmente por intercambio iónico sobre los sitios planares de la arcilla, con lo cual tres iones Na^+ son desplazados a la solución por cada M^{3+} intercambiado.

En consecuencia, el efecto del proceso de disolución a pH bajo es una sobreestimación, en las medidas de titulación, del consumo de protones debido a las reacciones superficiales ácido/base.

Por otra parte, el efecto que tienen valores de pH altos sobre la disolución y el proceso de adsorción aún no es muy entendido; se cree que existe deprotonación de sitios superficiales, los cuales son los responsables de la adsorción en estos valores de pH, lo que trae como consecuencia una sobreestimación del consumo de OH^- por parte de los sitios superficiales. Es por esta razón que valores de $pH \geq 11$ poseen un alto grado de incertidumbre.

Se conoce que una de las mayores dificultades que se tiene cuando se trabaja con suspensiones de bentonita es su modificación espontánea hacia la saturación de aluminio. Se sabe que esta alteración se favorece con el incremento

de la temperatura y el tiempo de almacenamiento de la suspensión (5,6).

En este trabajo se presenta un estudio para determinar las características ácidas superficiales de una bentonita natural, proveniente del Valle del Cauca, mediante los métodos de titulación continua y por retroceso, con el fin de comparar los dos métodos y evaluar cuál de ellos describe de mejor manera las características ácido-base de la arcilla.

PARTE EXPERIMENTAL

La bentonita, proveniente del Valle del Cauca, se tituló en su forma natural. Este material se caracterizó en trabajos anteriores (7-10). Se emplearon dos técnicas de titulación para determinar el comportamiento ácido-base de la bentonita:

- Técnica de titulación continua:

Una alícuota de suspensión de arcilla que contenía aproximadamente 5 gL^{-1} se agitó constantemente y se tituló potenciométricamente por medio de la adición de 0,2 mL de ácido (base) cada minuto. Una vez se completó la primera rama de la titulación, se inició la titulación inversa bajo las mismas condiciones y sobre la misma muestra.

- Técnica de titulación por retroceso:

Alícuotas de 100 mL de suspensión que contenían 5 gL^{-1} (pH 10,1) se transfirieron a botellas de polietileno a las cuales se adicionó alícuotas de ácido, previamente establecidas, para dar una serie de valores de pH entre 10,0 y 3,0. Todos los frascos se taparon y agitaron por 24 horas (a temperatura ambiente,

20°C) utilizando un agitador mecánico. Se preparó simultáneamente un blanco de comparación que consistió en una suspensión de arcilla a la cual no se adicionó ácido y que fue sometida al mismo proceso de agitación.

El proceso se detuvo al tiempo indicado, y luego la suspensión se centrifugó. Se tomaron alícuotas de 25 mL, se les midió el pH y se retrotitaron mediante la adición de 0,2 mL de base a intervalos de cinco minutos hasta que el pH se aproximó al del sobrenadante de la muestra de referencia a la cual no se le adicionó ácido.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para cualquiera de las dos técnicas de titulación se establece un proceso de intercambio iónico por medio del cual los iones originales de la bentonita natural se intercambian por iones H^+ para dar lugar a la formación de una

bentonita-H. En la titulación inversa, es decir, la de la bentonita ácida con NaOH, los iones H^+ son intercambiados por los iones Na^+ del agente titulante.

Los resultados de la curva de titulación continua obtenidos se muestran en la figura 1. Es claro que las curvas presentan ciclo de histéresis entre la titulación directa, realizada por adición de HCl a la suspensión, y la inversa, efectuada por adición de NaOH. Este mismo comportamiento fue encontrado por Baeyens y Bradbury en una bentonita homoiónica de sodio (3).

El fenómeno de histéresis puede explicarse de la siguiente manera (11):

Si se considera la titulación como un proceso de intercambio iónico, estequiométrico y reversible, donde los iones interlaminares de la bentonita son sustituidos por iones hidronio prove-

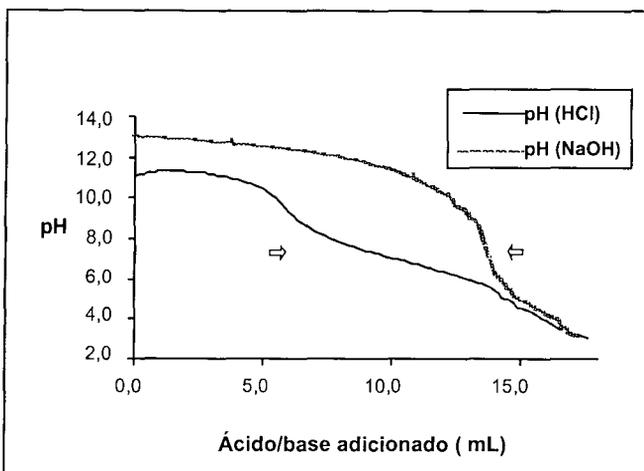
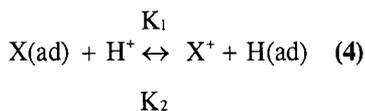


Figura 1. Curva de titulación continua de la bentonita.

nientes del agente titulante, se puede plantear la siguiente ecuación:



donde X es el ion interlaminar, y el término (ad) hace referencia al ion adsorbido sobre el mineral.

La constante de equilibrio para la ecuación (4), K_1 es:

$$K_1 = \frac{(X^+)H(ad)}{X(ad)H^+} \quad (5)$$

K_2 es la constante de equilibrio para el proceso inverso.

Cuando $K_1 \neq 1/K_2$, ocurre el fenómeno de histéresis.

Sin embargo, en el proceso de titulación descendente de la bentonita ocurre otra reacción de intercambio paralela a la ecuación (4), que libera iones Al^{3+} , como resultado del tratamiento ácido. Los iones Al^{3+} liberados tenderán a ocupar los sitios de intercambio disponibles, de manera tal que el valor de iones hidronio adsorbidos tenderá a disminuir, ya que los iones Al^{3+} competirán por los sitios disponibles de adsorción. De esta manera, en la rama de titulación realizada con NaOH (ascendente), la reacción no será únicamente la que se indica en la ecuación (4) en la que los iones H^+ son intercambiados por el sodio (X^+ en la ecuación) proveniente del agente titulante, sino que en mayor extensión estará dominada por el intercambio de iones aluminio por iones sodio. Luego K_1 será la constante de equilibrio

para el intercambio de los iones interlaminares de la bentonita natural por iones hidronio, mientras que K_2^* será la constante para un proceso inverso, y también para el intercambio de iones sodio por iones aluminio. De esta forma, al tratarse de constantes de equilibrio para procesos que son similares, mas no son equivalentes, tendremos que el inverso de K_1 no será igual a K_2^* y por tanto se presentará histéresis entre las ramas de titulación realizadas de esta forma.

En la figura 2 se presentan los resultados obtenidos mediante la técnica de titulación por retroceso. En esta figura se observan tres puntos de inflexión que se interpretan como los sitios superficiales responsables del consumo de protones.

En la mayoría de los trabajos de titulación de bentonitas sólo han sido reportados dos puntos de inflexión (6,12). No obstante, Mitra y Kapoor (13) demuestran la existencia de un tercer punto de inflexión realizando titulaciones conductimétricas en solventes no acuosos.

Una comparación de las figuras 3 y 4, las cuales corresponden a la primera derivada y muestran los puntos de inflexión, permite establecer que mediante la curva de titulación continua de la bentonita logran identificarse dos centros ácidos, mientras que en la titulación por retroceso se encuentran tres.

En la tabla 1 se presentan los puntos de inflexión encontrados en la titulación por retroceso de la bentonita del Valle del Cauca, con las capacidades de intercambio catiónico (CEC) determinadas a partir de la curva derivada.

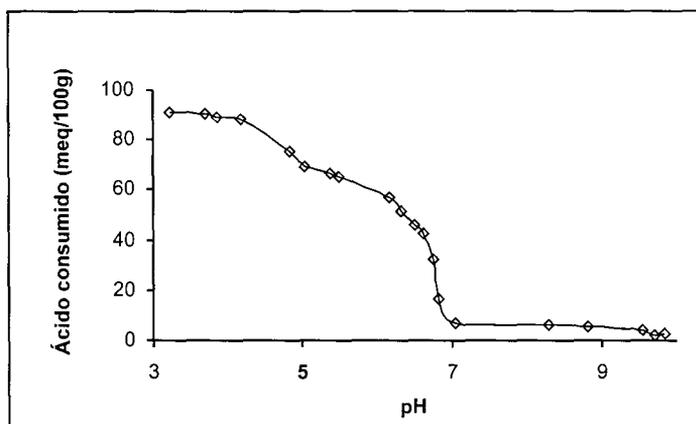


Figura 2. Curva de titulación por retroceso de la bentonita.

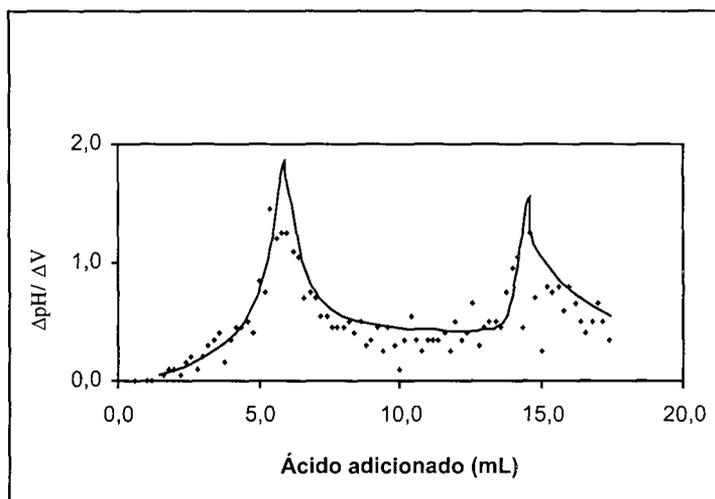


Figura 3. Primera derivada. Curva de titulación continua de la bentonita.

Los resultados de la curva de titulación se pueden relacionar con tres tipos de mecanismos de adsorción propuestos por Baeyens y Bradbury (3) así:

El primer mecanismo, que domina para condiciones de pH bajo (para este caso pH 4,8) o altas concentraciones de adsorbato, o ambas, se identifica con el intercambio iónico interlaminar. La

Tabla 1. Puntos de inflexión de la curva de titulación por retroceso

pH	CEC (meq/100g)
4,8	75,5
6,2	57,0
6,8	16,2

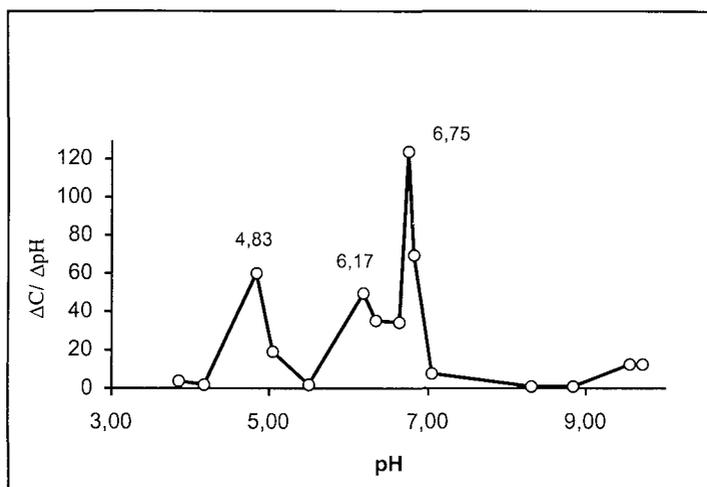


Figura 4. Primera derivada. Curva de titulación por retroceso de la bentonita.

cantidad total de iones hidronio intercambiados se puede relacionar con la capacidad de intercambio de la bentonita. El valor de 75,5 meq/100 g obtenido mediante la titulación difiere del valor determinado mediante el método del acetato de amonio, que fue de 83,64 meq/100g (7, 8). La diferencia entre estos dos valores podría deberse a cambios estructurales de la arcilla que suceden cuando se le adicionan ácidos o álcalis.

El segundo y tercer mecanismo se encuentran en valores de pH que se acercan a la neutralidad (6,2 y 6,8), y según Baeyens y Bradbury (3) se relacionan con sitios de acomplejamiento superficial, los cuales se originan en grupos hidroxilo superficiales ($\equiv\text{SOH}$, donde S representa la superficie), situados en las aristas del mineral laminar. Estos sitios pueden ser protonados ($\equiv\text{SOH}_2^+$) o, por el contrario, perder un protón ($\equiv\text{SO}^-$), y, de acuerdo con lo planteado por estos autores, co-

rresponden a sitios silanol ($\equiv\text{SiOH}$) y aluminol ($\equiv\text{AlOH}$) (3,4,14,15).

En consecuencia, las tres inflexiones de la curva de titulación por retroceso se pueden interpretar como la existencia de dos mecanismos de adsorción, el primero debido al intercambio catiónico interlaminar de la estructura 2:1 y el segundo, al acomplejamiento superficial en enlaces rotos o defectos de la red cristalina sobre dos tipos de sitios: silanol ($\equiv\text{SiOH}$) y aluminol ($\equiv\text{AlOH}$).

BIBLIOGRAFÍA

1. Van Olphen, H. (1963). *An Introduction to Clay Colloid Chemistry*. Nueva York: Interscience Publisher.
2. Maujean, A. (1993). Propriétés physico-chimiques des bentonites: Applications Œnologiques. *Rev. Fr. Œnol.* **143** 43-53.

3. Baeyens, B.; Bradbury, M. (1995). A Quantitative Mechanistic Description of Ni, Zn and Ca Sorption on Na-montmorillonite. Part I: Physico-chemical Characterisation and Titration Measurements. *PSI-Ber.* 95-10. Part II: Sorption Measurements. *PSI-Ber.* 95-11. Part III: Modelling. *PSI-Ber.* 95-12.
4. Pinilla Cuenca, L.A. (2000). Estudio del efecto del pH en la adsorción de cadmio, níquel y zinc sobre una bentonita. Tesis de grado (Química). Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia.
5. Barshad, I. (1969). Preparation of H Saturated Montmorillonites. *Soil Sci.* **108** (1) 38-41.
6. Coleman, N.T.; Craig, D. (1961). The Spontaneous Alteration of Hydrogen Clay. *Soil Sci* **91** (1) 14-18.
7. Corredor Tarazona, Y. (1991). Obtención de una arcilla organofílica a partir de una bentonita del Valle del Cauca. Tesis de grado (Química). Universidad Nacional de Colombia, Bogotá.
8. Corredor Tarazona, Y.; Pinzón Bello, J.A. (1994). Obtención de arcillas organofílicas. *Rev. Col. Quím.* **23** (1) 33-44.
9. Pinzón, J.A. (1997). Superficie específica de una bentonita mediante la adsorción de azul de metileno. *Rev. Col. Quím.* **26** (1) 1-14.
10. Pinzón Bello, J.A.; Requena Balsameda, J. (1996). Caracterización y estudio reológico de una bentonita colombiana. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio.* **35** (5) 337-344.
11. Tabikh, A.A.; Barshad, I.; Overtreet, R. (1960). Cation-Exchange Hysteresis in Clay Minerals. *Soil. Sci.* **90** (4), 219-226.
12. Lai, T.M.; Mortland, M.M.; Timnick, A. (1957). High Frequency Titrations of Clay Minerals. *Soil Sci* **83** (5) 359-368.
13. Mitra, R.P.; Kapoor, B.S. (1969). Acid Character of Montmorillonite: Titrations Curves in Water and Some Non Aqueous Solvents. *Soil. Sci.* **108** (1) 11-13.
14. Wanner, H.; Albinsson, Y.; Karnland, O.; Wieland, E.; Wersin, P.; Charlet, L. (1994). The Acid/Base Chemistry of Montmorillonite. *Radiochim. Acta.* **66/67** 157-162.
15. Pinilla Cuenca, L.A.; Pinzón Bello, J.A. (2000). Determinación potenciométrica de sitios de intercambio iónico en una bentonita. *Memorias del XXIV Congreso Latinoamericano de Química.* Lima, Perú.