

# INFLUENCIA DE LA FUERZA IÓNICA Y LA TEMPERATURA EN LA QUÍMICA SUPERFICIAL DE LA ESMECTITA

M. ROZALÉN<sup>(1)</sup>, P.V. BRADY<sup>(2)</sup> Y F.J. HUERTAS<sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> Estación Experimental del Zaidin, CSIC, Granada, 18008, Spain. mlrozalen@eez.csic.es, jhuertas@eez.csic.es.

<sup>(2)</sup> Sandia National Laboratories, Albuquerque, NM 87185, USA. pvbrady@sandia.gov

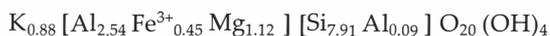
## INTRODUCCIÓN

La química superficial de la esmectita ejerce un control crítico sobre el ciclo de nutrición y contaminación en suelos. Al mismo tiempo, las velocidades de disolución/precipitación de esmectita (propuesta como material de relleno y barrera de ingeniería en almacenamientos de residuos nucleares de alta actividad) dependen de la naturaleza y número de especies presentes en la superficie de la esmectita. Es por ello que existe un considerable interés en comprender la química superficial de la esmectita, los procesos de meteorización y precipitación y la relación entre ambos. Teniendo en cuenta que la mayoría estos procesos ocurren a temperaturas mayores de 25°C resulta de gran utilidad conocer cómo afecta este parámetro a la química superficial.

El objeto de este estudio es identificar los sitios superficiales activos y el comportamiento de la superficie de la esmectita en un amplio rango de pH evaluando el efecto de la fuerza iónica y de la temperatura.

## MATERIAL Y MÉTODOS

Como material de partida se utilizó bentonita procedente del yacimiento «La Serrata» (Cabo de Gata, Almería). El material natural contiene aproximadamente un 92% de esmectita y el resto son cuarzo, feldspatos, plagioclasas, micas, calcita, anfíboles y vidrio volcánico. Para este estudio se extrajo la fracción menor de 4 µm de esmectita mediante sedimentación y se saturó en potasio. El material resultante corresponde a una esmectita (>99%) con una capacidad de cambio de cationes (CEC) de 99.8 cmol(+) kg<sup>-1</sup> y una fórmula estructural que corresponde a una montmorillonita:



Sólo 0.76 iones K<sup>+</sup> por fórmula unidad son intercambiables, lo cual indica la presencia de una pequeña proporción de láminas no hinchables. El estudio del agregado orientado secado al aire y con etilén glicol, y la posterior simulación con el programa NEWMOD, confirmaron que existen un 10% de láminas no hinchables. El área superficial externa del material se determinó mediante isoterma de adsorción de nitrógeno (BET) resultando un valor de 111 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>.

Se llevaron a cabo valoraciones superficiales ácido/base en modo continuo de la esmectita potásica en un amplio rango de pH (1-13.5) para medir la adsorción/

desorción de protones en función del pH, la fuerza iónica (0.1, 0.01 y 0.001 M KNO<sub>3</sub>) y la temperatura (25, 50 y 70°C). Los experimentos se llevaron a cabo mediante un valorador automático METTLER DL 12 en suspensiones de esmectita potásica utilizando una relación sólido/líquido de 20 gL<sup>-1</sup>, que fueron valoradas con soluciones de HCl 0.1 M y KOH 0.1 M. Las suspensiones se agitaron de forma continua y se burbujearon con N<sub>2</sub> durante toda la valoración para purgar la solución de CO<sub>2</sub>. Normalmente se esperaron de 1 a 5 minutos entre cada adición de ácido/base hasta que el pH se estabiliza nuevamente. Se considera el pH estable cuando cambia menos de 0.01 unidades por minuto. Cada rama de la valoración se realiza en un tiempo de 30 a 90 minutos. Las valoraciones a alta temperatura se llevaron a cabo sumergiendo la suspensión arcilla/solución en un baño (o camisa) termostatazada. Además se realizaron valoraciones de soluciones de KNO<sub>3</sub> 0.1, 0.01 y 0.001 M, sin esmectita, para utilizarlas como referencia.

Para controlar el efecto de la disolución de la esmectita en el balance de protones se realizaron extracciones de 3 mL de suspensión a pH 1, 2, 3, 10, 11, 12 y 13 durante las valoraciones. Las soluciones se filtraron con un filtro de 0.2 µm y se analizaron mediante ICP-MS, para determinar la concentración de Si, Al y Mg liberado a la solución. Los resultados mostraron que la cantidad de protones consumidos por la disolución del material es despreciable en el cálculo de la carga superficial.

El programa FITEQL (Westall, 1982) fue usado para ajustar las medidas de carga superficial y estimar los valores de las constantes de acidez de los sitios superficiales y la densidad total de sitios. Se utilizó un modelo de capacitancia constante, asumiendo tres tipos diferentes de sitios superficiales: las reacciones donador/aceptor de protones ocurren en los sitios con carácter ácido YOH (sitios silanol) y anfotérico XOH (aluminol) situados en los bordes de los cristales de la esmectita, y las reacciones de intercambio de cationes H/K tienen lugar en los sitios ZEH situados en el plano basal.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las valoraciones obtenidas a 25°C, para una fuerza iónica de 0.1, 0.01 y 0.001 M de KNO<sub>3</sub>, se han representado en la figura 1, donde se puede observar que la carga superficial es positiva por debajo de pH 7 debido al proceso de adsorción de protones, y por encima de pH 7 la carga superficial es negativa debido al proceso de libera-

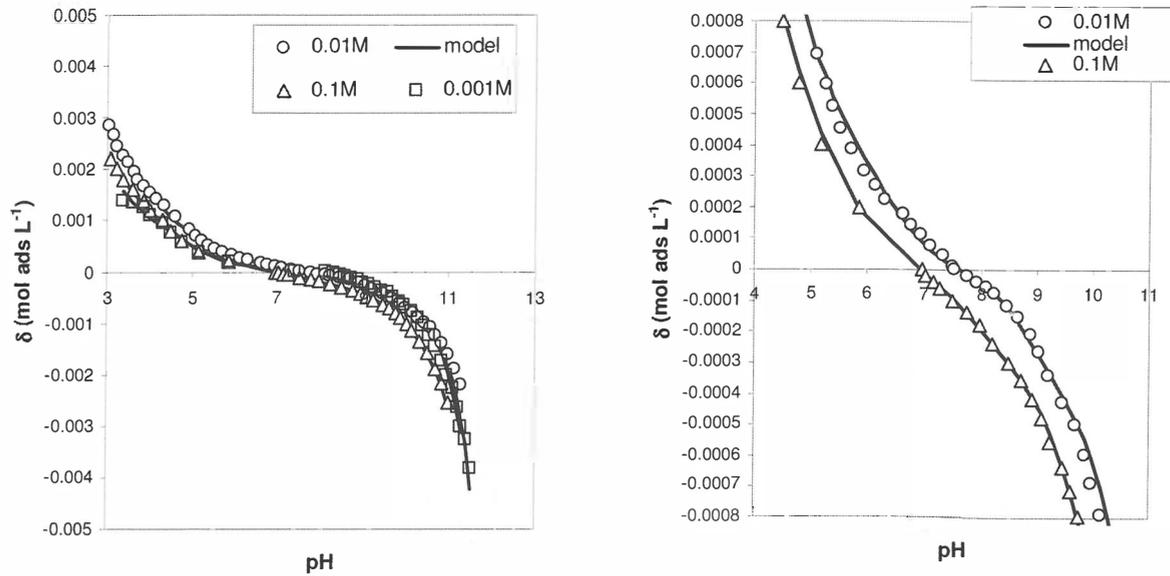


Figura 1: Datos experimentales para las valoraciones potenciométricas realizadas a 25°C a diferentes fuerzas iónicas. Las líneas sólidas corresponden al modelo calculado con FITEQL.

ción de protones. En el intervalo de pH 7-8.5 el efecto de la fuerza iónica es mínimo. Realmente se observa que las curvas están muy cerca unas de otras, de forma que podemos concluir que la fuerza iónica solo tiene un pequeño efecto en la adsorción/desorción de protones, lo cual es similar a lo observado para otros filosilicatos.

Las curvas de valoración se entrecruzan en algunas zonas lo que induce una dispersión en las constantes calculadas, lo cual ha sido observado por otros autores como Huertas et al., (1998) para caolinita. Sin embargo, si se excluyen los datos obtenidos a la fuerza iónica más baja, 0.001 M, en la figura 1b se puede ver que las curvas discurren de forma paralela, desplazándose hacia valores de pH más alcalinos a medida que disminuye la concentración de electrolito inerte, lo cual es consistente con lo obtenido por Avena y De Pauli (1998) para montmorillonita sódica. El pH del punto de carga neta de protones cero ( $pH_{pznpc}$ ) corresponde al pH en el cual la densidad de carga superficial de protones es igual a cero. Los valores obtenidos (tabla 1) disminuyen conforme aumenta la fuerza iónica. Estos valores coinciden con el calculado por Standler y Schindler (1993) para montmorillonita-Ca ( $pH_{pznpc}$  7.7). El aumento del  $pH_{pznpc}$  es debido a que conforme aumenta la fuerza iónica también la concentración de  $K^+$  que compite con los  $H^+$  por los grupos de carga permanente debidos a la sustitución isomórfica.

Las curvas son asimétricas respecto al  $pH_{pznpc}$  y la cinética de adsorción-desorción es más rápida en medio alcalino y más lenta a  $pH < 7-8$ , lo que indica que el número total de sitios cargados negativa y positivamente es diferente según el rango de pH considerado. La forma de las curvas de valoración también sugiere la presencia de múltiples sitios con diferentes características ácido-base.

Respecto al modelo se puede observar que los datos experimentales y los calculados con el modelo (representados con puntos y líneas sólidas respectivamente en la figura 1) se ajustan muy bien entre pH 3-11. A  $pH < 3$  y  $pH > 11$  los datos no se pudieron modelizar con FITEQL. En la tabla 1 se muestran los valores obtenidos con FITEQL para las constantes aparentes y la densidad de sitios superficiales, considerando un modelo de 3 sitios. Estos muestran que los sitios aluminol son los predominantes, de forma que la superficie esta dominada por los sitios  $>AlOH$  anfotéricos. La media obtenida para los sitios en los que ocurre el intercambio K/H obtenida con el modelo es mucho menor que el número de sitios calculado a partir del valor de CEC (0.99 sitios  $nm^{-2}$ ). Esta diferencia ha sido observada por otros autores Zysset y Schindler (1996), en el que la CEC determinada experimentalmente en su trabajo es casi el doble del valor ajustado con el modelo. El motivo de esta discrepancia puede ser que el equilibrio de intercambio catiónico no se llega a alcanzar en los experimentos de valoración.

Fuerza Iónica(M)	T (°C)	pK $AlOH_2^+$	pK $AlO^-$	pK $SiO^-$	pK ZEXH	$T_{AlOH}$ [sitios $nm^{-2}$ ]	$T_{SiOH}$ [sitios $nm^{-2}$ ]	$T_{ZEH}$ [sitios $nm^{-2}$ ]	$pH_{pznpc}$
0.1	25	4.42	11.00	6.22	7.78	0.38	0.08	0.015	7.03
0.01	25	5.08	10.14	7.74	7.34	0.45	0.05	0.018	7.53
0.001	25	4.38	9.86	6.06	9.55	0.35	0.10	0.018	7.70
0.01	50	3.31	11.28	5.40	8.34	0.54	0.11	0.022	7.39
0.01	70	2.00	11.50	5.85	7.79	0.51	0.11	0.020	7.20

Tabla 1: Valores obtenidos con FITEQL para las constantes de acidez y la densidad de sitios superficiales de las valoraciones potenciométricas obtenidas.

	AlOH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	AlO <sup>-</sup>	SiO <sup>-</sup>	K/H
ΔH° (kcal mol <sup>-1</sup> )	13.88	-6.32	9.19	-2.43
ΔS° (cal mol <sup>-1</sup> )	36.46	-41.56	16.11	-23.13

Tabla 2: Resultados obtenidos para los parámetros termodinámicos de los procesos de adsorción en los diferentes sitios superficiales de la esmectita.

La constante de desprotonación de los grupos silanol >SiOH (pK<sub>SiOH</sub>= 6.22) es del mismo orden que la obtenida por otros autores para esmectitas y para SiO<sub>2</sub>. Por otro lado, los sitios aluminol parecen tener un carácter más ácido en la esmectita (pK<sub>AlOH<sub>2</sub><sup>+</sup></sub>= 4.42 and pK<sub>AlO<sup>-</sup></sub>= 11.00) que en la γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Los resultados de la tabla 1 indican un aumento del número total de sitios superficiales con la temperatura, lo cual podría ser debido a la producción de bordes superficiales con la temperatura (Brady et al., 1996). A un pH dado un aumento de temperatura disminuye la cantidad total de protones adsorbidos en la superficie y la pendiente de las curvas de valoración disminuye. Este comportamiento es contrario al observado por caolinita, (Brady et al., 1996); sin embargo estos autores afirman que el efecto de la temperatura sobre el proceso de adsorción/desorción de protones depende del mineral estudiado.

Como se ha observado para óxidos e hidróxidos, el pH<sub>pznpc</sub> disminuye cuando aumenta la temperatura (tabla 1). Sin embargo el descenso en el pH<sub>pznpc</sub> es aparente ya que al aumentar la temperatura aumenta también la constante de disociación del agua.

A partir de las constantes de adsorción/desorción de protones se calcularon los parámetros termodinámicos del proceso; ΔH° y ΔS°, mediante la ecuación de Van't Hoff:

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T} \right) + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

donde K es la constante termodinámica, ΔH° es la entalpía de la reacción, R es la constante de los gases, T es la temperatura absoluta y ΔS° la entropía de la reacción. Los valores obtenidos se muestran en la tabla 2.

Los valores de ΔH° para la reacción de disociación, para todos los tipos de sitios superficiales, son bastante bajos, lo que implica que la energía de adsorción de los protones en la superficie debe ser del orden de su energía de hidratación (-261 kcal mol<sup>-1</sup>). Podemos concluir que los cambios en las constantes de adsorción debidos al aumento de temperatura están asociados a la variación de la constante de ionización del agua con la temperatura. Esta

afirmación es consistente con la observada por otros autores para la adsorción de cationes en superficies de oxihidróxidos y filosilicatos en las que afirman que la energía de adsorción de los cationes tiene un valor cercano a la energía de hidrólisis del catión (e.g., Brady (1992) para la adsorción de Cd y Pb en SiO<sub>2</sub>).

## CONCLUSIONES

- El efecto de la fuerza iónica en las valoraciones ácido/base es reducido, como ocurre para otros filosilicatos y óxidos simples. Las curvas de valoración discurren aproximadamente de forma paralela, al contrario que en el caso de caolinita y óxidos como SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, donde se cruzan en uno o varios puntos.
- El pH del punto de carga neta de protones cero obtenido varía de forma lineal con el logaritmo de la fuerza iónica, aumentando cuando esta disminuye.
- Al aumentar la temperatura disminuye el número total de protones/hidroxilos adsorbidos en la superficie de la esmectita.
- El efecto de la temperatura en la adsorción de protones es pequeño, de forma que la variación de los pK's y el pH<sub>pznpc</sub> puede ser sólo aparente, puesto que estos cambios se pueden deber a la variación de la energía de hidratación del protón con la temperatura.

## REFERENCIAS

- Avena, M.J., De Pauli, C.P. (1998). Journal of Colloid and Interface Science 202, 195-204.
- Brady, P.V. (1992). Geochimica et Cosmochimica Acta 56, 2941-2946.
- Brady, P.V., Cygan, R.T., Nagy, K.L. (1996). Journal of Colloid and Interface Science 183, 356-364
- Huertas, F.J., Chou, L., Wollast, R. (1998). Geochimica et Cosmochimica Acta 62, 417-431.
- Standler, M., Schindler, P.W. (1993). Clays and Clay Minerals, 41, 288-296.
- Westall, J.C. 1982. FITEQL. Report 82-01, Chemistry Dept., Oregon State University, Corvallis, Oregon.
- Zysset, M., Schindler, P.W. (1996). Geochimica et Cosmochimica Acta 60, 921-931.