

Propiedades de la superficie de una pizarra empleada como carga en materiales compuestos

Mª A. RODRÍGUEZ, M. J. LISO

Área de Mineralogía. Facultad de Ciencias. Universidad de Extremadura. Badajoz.

J. RUBIO, F. RUBIO, J.L. OTEO

Instituto de Cerámica y Vidrio. CSIC. Arganda del Rey. Madrid.

En este trabajo se ha analizado la superficie de una pizarra a partir de la adsorción de nitrógeno y vapores orgánicos. La adsorción de nitrógeno ha sido utilizada para calcular la constante fractal de la superficie, D_s, tomando esta constante valores comprendidos entre 2,62 y 2,77, lo que indica una relativa rugosidad de la superficie de la pizarra desde escala micro a nanométrica. La adsorción de vapores orgánicos con características neutras, ácidas, anfóteras y básicas ha sido utilizada para calcular la componente de London de la energía libre superficiel y las constantes ácida y básica de dicha superficie. La componente de London ha dado un valor correspondiente a una superficie de alta energía, y las constantes ácida y básica han mostrado el carácter anfótero de la superficie. También se ha realizado una primera aproximación para determinar la posible influencia de la pirita existente en la pizarra en las características fisicoquímicas de la superficie.

Palabras clave: Adsorción, Cromatografía, Fractal, Energía, Ácido-Base.

Surface properties of slates used as filler in composite materials

This work studies the surface using nitrogen and organic vapour adsorption. Nitrogen adsorption has been used to stablish the fractal constant, D_s , of the slate surface. We have obtained values for D_s between 2,62 and 2,77, showing an important roughness in micro and nanometric scales of the slate surface. The adsorption of organic vapours of neutral, acidic, anphoteric and basic characteristics have been used for determining the London component of the surface free energy and the acid and basic constants of the surface. London component gave a value corresponding to a high energy surface. The acid and basic constants have shown the anphoteric character of the slate surface. A first approach to establish the degree of influence of pyrite content of slates in the physicochemical characteristics of the surface.

Key words: Adsorption, Chromatography, Fractal, Energy, Acid-Base.

1. INTRODUCCIÓN

La industria de la pizarra destina casi la totalidad del material se que extrae a la obtención de recubrimientos decorativos (cubiertas para tejados, suelos, etc), pues esta demanda es muy superior a la de la pizarra para otras aplicaciones ornamentales. Para conseguir placas de dimensiones apropiadas para dichos usos, se someten a estos materiales a un proceso de corte y pulido que ocasiona polvo y esquirlas no recuperables y, hoy por hoy no utilizadas, que ensucian el paisaje, pudiendo incluso dar lugar a contaminación por arrastres meteóricos.

Estos residuos pueden ser utilizados como carga reforzante en matrices poliméricas orgánicas, para dar lugar a materiales compuestos (composites), orientados a la obtención de piedra artificial, lo que puede suponer una importante solución al serio problema de acumulación de escombreras en las canteras y alrededores, ayudando así a la protección del medio ambiente.

El comportamiento de estos materiales compuestos viene condicionado por la adhesión existente entre la matriz y el refuerzo y, lógicamente a mayor adhesión mejores propiedades. Esta adhesión depende, a su vez, de las interacciones físicas y químicas entre las dos superficies.

Las interacciones físicas vienen determinadas por la posibilidad de contacto físico entre el reforzante y la matriz, de forma que, a mayor contacto, mayor interacción física. Por lo que respecta a las interacciones químicas, éstas son dependientes de la energía de las dos superficies, siendo aquella dependiente de las interacciones dispersivas y específicas existentes entre las dos superficies.

En materiales compuestos de matriz orgánica, las interacciones físicas dependen de la rugosidad del reforzante. Dicha rugosidad puede cuantificarse mediante la constante fractal de superficie, Ds (1,2). Esta constante, Ds, es una medida que describe de forma global las irregularidades geométricas en una determinada escala de longitudes de la superficie del sólido (2).Por tanto, el valor de Ds depende de las irregularidades geométricas y toma valores de 2 para una superficie lisa o 3 para una superficie completamente rugosa autosemejante. Cualquier valor intermedio entre 2 y 3, indica qué grado de autosemejanza posee dicha superficie.

El cálculo de Ds puede realizarse mediante diversas técnicas

experimentales: SAXS, SANS, porosimetría, MEB y adsorción (1-6), siendo ésta última la más utilizada. Existen, además, diferentes métodos que permiten calcular Ds a partir de la adsorción de gases o vapores. Uno de ellos consiste en determinar la superficie específica, Se, para diferentes tamaños de partícula, d_D, de forma que:

$$Se = K_1 d_p^{-\Theta - Ds}$$
^[1]

siendo K1 la constante de proporcionalidad.

Otro método determina las capacidades de la monocapa, Nm, para diferentes moléculas adsorbidas de distinta área molecular, σ , es decir:

$$Nm = K_2 \sigma^{-Ds/2}$$
 [2]

siendo de nuevo K₂ la constante de proporcionalidad.

Estos dos métodos tienen ventajas e inconvenientes, que no vamos a comentar ahora. Sin embargo, el principal problema radica en que al romper las partículas para calcular Ds a partir de la ecuación [1], tiene lugar la destrucción de la propia estructura del material, o bien que los valores de σ (utilizados en la ecuación [2]) varían considerablemente de un sólido a otro (7).

Por otro lado, Pfeifer y Cole (8) han demostrado que la ecuación de Frenkely-Halsey-Hill (FHH) para adsorción en multicapas puede servir para calcular la constante Ds, según la ecuación:

$$\frac{N}{N_m} = K_3 \ln\left[\left(\frac{P_0}{P}\right)\right]^{K_4}$$
[3]

Cuando K₄= (3-Ds)/3, esta ecuación sólo es válida si los efectos de la tensión interfacial líquido-vapor en la interfase no son significativas. Sin embargo, cuando se tienen en cuenta los efectos tanto de la superficie, como las fuerzas capilares de una capa multimolecular del adsorbato adsorbido sobre una superficie fractal, esta constate toma el valor K₄= (3-D_{SF}).

Recientemente, Neimark y Unger (6) han desarrollado un método termodinámico para analizar la naturaleza fractal de sólidos porosos. La ventaja de este método es que no está correlacionado con un modelo estructural de la porosidad, o con el tipo del proceso de adsorción. La ecuación a la que se llega es:

$$D_{SF} = 2 - \frac{d \left[Ln \left[S_{L\nu} \left(\frac{P}{P_0} \right) \right] \right]}{d \left[Ln \left[r_{\kappa} \left(\frac{P}{P_0} \right) \right] \right]}$$
[4]

donde S_{LV} es el área interfacial, y r $_k$ el radio de Kelvin. En este caso hay que tener en consideración que la validez de esta ecuación está relacionada con r $_k$, es decir, en el rango comprendido entre 10 y 500A.

Por lo que respecta a las interacciones químicas, una de las técnicas instrumentales más utilizadas en la caracterización físico-química de una superficie sólida es la cromatografía de gases. La adsorción gas-sólido ha sido aplicada a diversos sólidos (9,10), y es muy sensible a la naturaleza molecular de la superficie del adsorbente (11) y, por lo tanto, a la actividad termodinámica de la superficie.

Los estudios realizados sobre la adsorción física de gases en sólidos, aportan gran información sobre la naturaleza y valor de las interacciones adsorbente-adsorbato, especialmente cuando se utilizan diferentes adsorbatos sobre un mismo adsorbente. Cuando las medidas cromatográficas se realizan a dilución infinita (muy bajas concentraciones de vapor), únicamente tienen lugar interacciones adsorbente-adsorbato y, por lo tanto, se puede caracterizar la energía de la superficie.

Las diferentes variables termodinámicas que informan sobre la energía de una superficie (energía libre, entalpía y entropía) se determinan a partir del volumen de retención de diferentes adsorbatos en función de la temperatura. El volumen de retención puede expresarse de forma simplificada según la ecuación:

$$V_N = K_S A$$
 [5]

donde Ks es el coeficiente de partición de la superficie para el soluto y A es el área superficial total del adsorbente.

Aplicando las teorías termodinámicas a la cromatografía inversa de gases a dilución infinita se obtiene la siguiente ecuación:

$$-\Delta G_A^0 = RT \ln \frac{V_N P_0}{Am\pi_0}$$
 [6]

donde ΔG_A^0 es la energía libre de adsorción (o desorción), A es el área superficial total del adsorbente en la columna, m es la masa de adsorbente y P₀ y π son constantes conocidas (12). Esta energía libre de adsorción está relacionada con el trabajo de adhesión (W_A) entre el adsorbente y el sólido, expresada con la siguiente ecuación por unidad de área:

$$\Delta G_A^{\circ} = NaW_A$$
 [7]

donde N es el número de Avogadro y a es el área superficial del adsorbente.

Una vez conocida la energía libre de adsorción se pueden medir las fuerzas de London que controlan el proceso de adsorción. De acuerdo con Fowkes (13), el trabajo de adhesión entre un hidrocarburo saturado y una segunda fase viene dado por la media de las componentes de London (γ_S^{D}) de las energías superficiales de las dos fases puras, de forma que:

$$W_A = 2(\gamma_S^D \gamma_L^D)^{\frac{1}{2}}$$
 [8]

donde los subíndices S y L indican sólido y líquido, respectivamente.

Combinando las ecuaciones [6], [7] y [8] se obtiene la expresión:

$$RTInV_{N}^{=} 2N (\gamma_{S}^{D})^{\frac{1}{2}} a (\gamma_{L}^{D})^{\frac{1}{2}} + C$$
[9]

Por lo tanto, cuando las únicas interacciones existentes son las dispersivas, la cromatografía inversa gas-sólido proporciona una medida de la componente dispersiva de la energía libre de la superficie sólida, γ_S^D , asumiendo que la representación RTLnV_N frente a a(γ_L^D)^{1/2} es lineal. Un gran número de resultados experimentales han demostrado la validez de la ecuación [9].

Esta ecuación proporciona valores muy similares a los obtenidos por Dorris y Gray (14), quienes observaron que en muchos adsorbentes el trabajo de adhesión para un hidrocarburo es muy parecido a la energía libre de adsorción por mol de un grupo CH_2 , que vendrá definida por la siguiente expresión:

$$\Delta G_{CH_2}^0 = \Delta G_{(C_{n+1}H_{2n+4})} - \Delta G_{(C_nH_{2n+2})}$$
[10]

de forma que:

$$\gamma_{S}^{D} = \frac{\left[RTln \frac{V_{n}C_{n-1}H_{2_{m+2}}}{V_{n}C_{n}H_{2_{m+2}}}\right]}{4N^{2}a_{CH_{2}}^{2}\gamma_{CH_{2}}}$$
[11]

donde a_{CH2} es el área superficial de un grupo metileno CH₂, (6Å²) y γ_{CH2} es la tensión superficial de un hipotético polietileno lineal cuya superficie sólo presenta grupos CH₂ (γ_{CH2} = 35,6 + 0,058 (20 - T) mJ/m², siendo T la temperatura de análisis).

Hay que resaltar que esta relación entre la componente de London y la energía libre convierte a esta componente de London en un parámetro termodinámico fundamental en el cálculo de la energía superficial.

Cuando se intenta caracterizar una superficie desde el punto de vista ácido-base, los adsorbatos que se utilizan son vapores polares, ya sean aceptores o donores de electrones. Al existir en ellos distribución de cargas, las interacciones que se producen entre el adsorbente y el adsorbato son interacciones específicas. Estas suelen ser fuerzas polares, ya sean fuerzas de tipo ácidobase, o interacciones producidas por enlace de hidrógeno. Todas estas fuerzas dependen tanto de las características del adsorbente como del adsorbato.

Ya que todas las sustancias, excepto los hidrocarburos saturados, tienen carácter ácido, básico o anfótero, las interacciones específicas pueden considerarse interacciones ácido-base de Lewis.

Es difícil calcular la interacción específica entre un adsorbente y un adsorbato, ya que siempre tiene lugar, además, la correspondiente interacción dispersiva. En general, se suele considerar que la interacción medida es la suma de la correspondiente dispersiva y la específica, es decir:

$$\left[-\Delta G_A^0\right] = \left[-\Delta G_A^D\right] + \left[-\Delta G_A^{SP}\right]$$
^[12]

donde D y SP indican dispersiva y específica respectivamente. Existen diferentes métodos para calcular las interacciones específicas. Todos ellos representan la energía libre de adsorción frente al logaritmo de la presión de saturación del vapor, en el método de Papirer (15); frente a $[a\gamma_{CH2}^{1/2}]$, en el método de Schultz (16); frente a la polarizabilidad de deformación molar, en el método de Dong (17); frente a la temperatura de ebullición, en el método de Sawyer (18); o frente a la contribución dispersiva del calor de vaporización, en el método de Chehimi (19). Donnet y col (20), ampliaron el método basado en la polarizabilidad de deformación molar, a uno nuevo basado únicamente en la polarizabilidad de la molécula. De cualquier forma, los alcanos quedan proyectados sobre una línea recta, va que sólo interaccionan de forma dispersiva, mientras que el resto de los vapores se alejan más o menos de dicha recta dependiendo de su carácter ácido-base y del correspondiente del adsorbente. La interacción específica, Isp, se calcula, entonces, como la distancia vertical del vapor específico a la recta de los n-alcanos, es decir:

$$Isp = -\Delta G_A^{SP} = RTln \left(\frac{V_N}{V_{Nref}}\right)$$
[13]

donde $V_{N,ref}$ es el volumen neto de retención de un hipotético alcano utilizado como referencia, el cual poseyera el mismo valor de la propiedad físico-química utilizada en la representación, a la misma temperatura. Isp es la interacción específica de dicho vapor. Esta interacción puede ser utilizada para calcular el carácter ácido-básico del adsorbente, de acuerdo con la expresión dada por Papirer (21):

$$Isp = K_A (DN) + K_B (AN^*)$$
 [14]

donde K_A y K_B son las constantes ácida y básica de la superficie del sólido, y DN y AN son los números donor y aceptor de electrones, respectivamente, de la molécula adsorbato.

Los valores DN y AN están tabulados para bastantes moléculas orgánicas (22). Sin embargo, recientemente, Riddle y Fowkes han redefinido los antiguos valores de AN a una misma escala y con las mismas unidades que DN. Estos nuevos valores de AN denominados a partir de ahora AN*, tienen en consideración, además, el carácter anfótero de las moléculas (23).

En este trabajo tratamos de evaluar la superficie de una muestra de pizarra mediante la adsorción de nitrógeno y la cromatografía inversa a recubrimiento cero.

2. EXPERIMENTAL

La caracterización estructural de la muestra de pizarra utilizada en este trabajo mediante análisis químico, análisis térmico diferencial y térmico gravimétrico (ATD-TG), difracción de rayos X (DRX), espectroscopía infrarroja por transformadas de Fourier (FT-IR) y determinación de superficie específica, se realizó en un trabajo anterior (24). El análisis por DRX reveló una composición mineralógica homogénea y bastante sencilla, característica de una pizarra común, cuya paragénesis es: moscovita (sericita), clorita, cuarzo y feldespatos. La superficie específica de esta pizarra tiene un valor de 5,8 m²/g.

La adsorción de nitrógeno se realizó a 77K en un equipo volumétrico (Accusorb 5100, Micromeritics). La muestra fue previamente desgasificada a 130°C durante 18 horas. El tamaño de partícula de la muestra de pizarra fue el mismo que el utilizado para la cromatografía inversa.

Las medidas experimentales de cromatografía inversa de gases (CIG) se realizaron en un cromatógrafo Perkin Elmer Sigma 2B, equipado con dos detectores de ionización de llama (FID); uno hace de referencia y otro, el de medida, está unido a una estación de datos PE-NELSON para la determinación de los tiempos de retención de cada uno de los vapores orgánicos utilizados para el cálculo de los parámetros termodinámicos de interés.

Como fase estacionaria se utilizaron pizarras procedentes de "Pizarras Villar del Rey, S.A.". Estas, una vez trituradas y tamizadas a un tamaño de grano de 0,35 mm, se empaquetaron en columnas cromatográficas de teflón de 30 cm de longitud y 3mm de diámetro interno. Las columnas una vez empaquetadas, se desgasificaron en corriente de helio a 130°C durante 18 horas, para evitar en lo posible, la presencia de otros compuestos adsorbidos en las muestras, tales como CO_2 , H_2O , etc.

Como fase móvil se utilizaron una serie de hidrocarburos n-

alcanos (pentano, hexano, heptano y octano) para calcular las fuerzas dispersivas, y otros compuestos polares (benceno, cloroformo, dietiléter, tetrahidrofurano, acetona y acetato de etilo) para calcular las interacciones específicas.

Se utilizó helio como gas portador. La inyección de los vapores se efectuó directamente en las columnas con una jeringa Hamilton de 1µl. El volumen muerto de la columna se determinó inyectando 1µl de metano, el cual no es retenido por la fase estacionaria. Las experiencias en las columnas cromatográficas se realizaron a las temperaturas de 100, 110, 120 y 130°C. En todos los casos se han realizado, al menos, cinco inyecciones en la zona de máxima sensibilidad del detector. Los n-alcanos dieron siempre picos simétricos, independientes de la cantidad inyectada, por lo que consideramos que estabamos en la región de Henry. Por otro lado, los vapores específicos dieron picos asimétricos, calculándose el tiempo de retención a partir del momento de primer orden del pico cromatográfico.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Determinación de la constante fractal de superficie

La constante fractal de la superficie de la pizarra se calculó mediante los métodos comentados en la Introducción y que conducen a las ecuaciones [1], [3] y [4]. La tabla I recoge los valores de la superficie específica en función del tamaño de partícula. A partir de la ecuación [1] se deduce que Ds toma un valor de 2,65 \pm 0,02, lo que es indicativo de una rugosidad bastante apreciable para la superficie de la pizarra.

TABLA I Valores de superficie específica y tamaño de partícula

dp (mm)	Se (m ² /g)
350	2,60
100	3,71
40	4,73
20	5,80



Fig. 1. Representación de la adsorción de N2 de acuerdo con la ecuación de FHH.

La figura 1 muestra una representación de la isoterma de adsorción de Nitrógeno sobre la muestra de pizarra, de acuerdo con la ecuación de FHH. Como los datos de adsorción indican que rápidamente se ha formado una capa de nitrógeno sobre la superficie de la muestra, el exponente de la ecuación [3] toma el valor K4 = 3-D_{SF}, a partir del cual se ha calculado D_S. La recta representada en la figura 1 corresponde únicamente a los puntos experimentales comprendidos entre 1 y 2 capas de nitrógeno. Ismail y Pfeifer (25) han mostrado cómo los efectos de la tensión superficial son ya apreciables nada más formarse la primera capa de nitrógeno adsorbida. El valor obtenido para Ds es 2,62 ± 0,02, el cual coincide bastante bien con el encontrado a partir del tamaño de partícula.

Tambien hemos calculado la constante fractal a partir de la ecuación [4]. En la figura 2 se muestra la representación de la isoterma de nitrógeno de acuerdo con dicha ecuación. En dicha figura se representa tambien la recta de ajuste utilizada para calcular la constante fractal. En este caso el rango de validez de la ecuación [4] es de 10 a 200 Å. El valor de Ds obtenido ha sido de 2,77 \pm 0,03, valor ligeramente superior a los encontrados anteriormente, pero que confirma una vez más la rugosidad de la superficie de la pizarra.



Fig. 2. Variación de la superficie interfacial en función del radio del poro.

Los valores obtenidos para la constante fractal indican que la superficie de la pizarra es rugosa a escala nanométrica. Avnir y col. (26) han obtenido un valor de 2,92 para una muestra de caolinita; Farin y Avnir (27) obtuvieron un valor de 2,29 para una arcilla compuesta de feldespatos, cuarzo y limonita; Malekani y col. (28) han encontrado un valor de 2,0 para hectorita y de 2,8 para montmorillonita. Los resultados encontrados en este trabajo junto con lo que se acaba de comentar, confirman los resultados de White y col.(29), donde mediante medidas de MEB mostraron que la superficie de la mayoría de las arcillas no son ni lisas ni planas. Para el caso de la pizarra hay que tener en cuenta que cohexisten moscovita, clorita y cuarzo, y que su distribución, así como su textura superficial, contribuyen a la fractalidad obtenida.

3.2. Determinación de la energía y naturaleza ácido-base

En la Tabla II se dan los volúmenes de retención obtenidos, a las diversas temperaturas estudiadas. Los volúmenes de retención disminuyen al aumentar la temperatura, indicando menores interacciones (ya que los fenómenos de adsorción son menos intensos al aumentar la temperatura), y aumentan con la longitud de la cadena del n-alcano, como corresponde a una mayor interacción.

TABLA II

VOLUMEN DE RETENCIÓN, VN, PARA UNA SERIE DE N-ALCANOS SOBRE PARTÍCULAS DE PIZARRA A DIFERENTES TEMPERATURAS

	V _N 10 ⁶ (m ³)					
T (1C)	PENTANO	HEXANO	HEPTANO	OCTANO		
100	2,47	11,36	74,97	560,61		
110	2,70	13,44	41,88	280,64		
120	2,14	8,31	23,92	146,31		
130	1,54	4,71	13,53	73,92		

La energía libre estándar, ΔG_A^0 , está directamente relacionada con el volumen de retención (30), por ello, a partir de dicha variable pueden obtenerse ésta y otras relaciones termodinámicas muy importantes a la hora de caracterizar un sólido. La energía libre se determina a partir de la ecuación [6]. De la conocida expresión termodinámica $\Delta G = \Delta H$ -T ΔS , pueden calcularse la entalpía y entropía de adsorción de los vapores orgánicos sobre la superficie de la pizarra, al representar la energía libre frente a la temperatura. A partir de la ordenada en el origen y la pendiente de las relaciones lineales obtenidas en dicha representación (figura 3), se determinan el calor de adsorción, ΔH_A^0 , y la entropía, ΔS_A^0 , cuyos valores, junto con los de energía libre calculados a partir de la ecuación [6] y los calores de licuefacción para los cuatro hidrocarburos utilizados, se presentan en la Tabla III.



Fig. 3. Variación de la energía libre estándar de la adsorción de diferentes nalcanos con la temperatura.

TABLA III

VARIABLES TERMODINÁMICAS PARA LA ADSORCIÓN DE N-ALCANOS SOBRE PARTÍCULAS DE PIZARRA

Adsorbato	ΔG _A ⁰ (kJ/mol)	ΔH _A ^o (kJ/mol)	ΔS _A ⁰ (J/mol K)	₃ S _t - ₂ S _t (J/mol K)	ΔH _L (J/mol K)	
PENTANO	15,47	34,54	47,86	52,04	23,72	
HEXANO	20,31	67,34	120,05	52,80	27,30	
HEPTANO	26,09	71,23	124,08	53,43	30,88	
OCTANO	32,33	84,14	138,81	53,97	34,46	

El calor de adsorción aumenta con la longitud de la cadena del vapor orgánico utilizado, indicando que la molécula orgánica adquiere una disposición horizontal sobre la superficie. Los altos valores de los calores de adsorción de los n-alcanos utilizados con respecto a sus entalpías de licuefacción, indican que la superficie es de alta energía.

En cuanto a la variación entrópica, se observa un aumento de la misma al aumentar el tamaño del alcano adsorbido, hecho que corresponde a la pérdida de grados de libertad. Para obtener información adicional sobre la superficie de las pizarras se calcularon los cambios entrópicos teóricos, que vienen dados por la diferencia entre la entropía que tiene el vapor en estado libre y la que tiene en estado adsorbido, lo que permite estudiar la movilidad del adsorbato sobre la superficie. Tanto los valores de la entropía experimental (ΔS_A^0) como los de la entropía teórica (3St - 2St) para las adsorciones realizadas con los alcanos estudiados se muestran en la Tabla III.

La variación de la entropía en estado adsorbido es mayor que la entropía teórica para todos los alcanos (excepto para el de cadena más corta), lo que indica que estos vapores son fuertemente atraídos por los centros activos.

La cuantificación de la energía libre de la superficie de cualquier sólido puede realizarse a partir de la adsorción de vapores homólogos de distinto tamaño molecular, cuya interacción con la superficie es de tipo no específico. De esta forma se ha encontrado que la variación del volumen de retención con el número de carbonos de los vapores utilizados es prácticamente lineal (figura 4), lo que confirma interacciones dispersivas. A



Fig. 4. Variación de ΔG_A^0 en función del número de átomos de carbono de la cadena de n-alcano.

TABLA IV Componente dispersiva de London para una muestra de pizarra a distintas temperaturas

T (°C)	$\gamma_{s}^{D} (mJ/m^{2})$		
100	140,02		
110	124,86		
120	108,22		
130	96,78		

partir de la pendiente de estas rectas y utilizando la ecuación [11], se determinó la componente dispersiva de la energía superficial o componente de London, mostrándose los resultados obtenidos en la Tabla IV. Los altos valores de la componente de London encontrados son similares a los hallados para otros materiales (10, 21, 31), indicando pues, que las muestras estudiadas poseen una energía superficial elevada debido a la estructura porosa que poseen los silicatos laminares presentes en la pizarra, constituida por los minerales clorita y moscovita.

Martín y col. (32) obtuvieron una componente de London de 86,8 mN/m para un vidrio poroso, valor comprendido dentro del intervalo hallado para materiales cuyo componente principal es la sílice. Vidal y col. (31) encontraron valores de 75 y 98 mN/m para sílice coloidal y precipitada, respectivamente. Saint Flour y Papirer (21) hallaron valores de 44 a 54 mN/m para vidrio de roca. Tsutsumy y Oshuga (10) encontraron valores de 40 a 49 mN/m para fibras de vídrio originales y sin tratamiento alguno y valores que oscilaban entre 19 a 38 mN/m dependiendo del agente de acoplamiento con el que las fibras habían sido organofilizadas. Ligner y col. (33) hallaron valores que oscilaban entre 45 a 175 mN/m para diferentes tipos de sílice (coloidal, precipitada, laminar, fibrilar, etc.).

Por lo que respecta a minerales semejantes a los que contiene la pizarra, los valores encontrados ha sido de 76 mJm⁻² para el cuarzo (34), valores comprendidos entre 40 y 100 mJm⁻² para mica molida (35) y 150 mJm⁻² para smectitas (36). Los valores obtenidos en este trabajo estan comprendidos entre los encontrados en la bibliografía y que corresponden a una superficie de alta energía, bien sea debido a la estructura porosa existente o bien al efecto de la molienda.

Una vez calculada la componente dispersiva de la energía libre superficial, hemos calculado la componente específica utilizando vapores orgánicos con carácter ácido, básico y anfótero. Los números DN y AN* de estos vapores pueden encontrarse en la referencia 23 de la Bibliografía. Tal y como comentamos en la introducción, la componente específica de cada vapor puede obtenerse por diferentes métodos (7, 16, 17, 19, 20). Dado que estos métodos dan resultados diferentes, hemos decidido compararlos entre sí. Dependiendo de qué representemos en el eje de abcisas, los hemos denominado: (I): Log (Po); (II): $a(\gamma_L^D)1/2$; (III): P_D; (IV): $(hv)^{1/2} \alpha_0 \ 10^{49}$; (V): ΔH^d vap; (VI): Tb. No obstante, dada la elevada componente de London que posee esta muestra, los métodos III y IV deben ser los más apropiados (17, 20).

En la tabla 5 se recogen los valores de la componente específica, Isp, en función del método utilizado. En ella puede verse cómo los vapores ácidos, cloroformo y benceno, presentan valores de Isp negativos, excepto para los métodos III y IV. Este resultado se obtiene, generalmente, para materiales de elevada componente de London. Sin embargo, Chehimi y Pogois-Landureau (19) han indicado que esto puede ser debido a un efecto termodinámico real, como pueden ser las fuerzas repul-

Tabla V Componente específica, Isp (kJ/mol).

	METODO					
VAPOR	<u> </u>	II	<u> </u>	īv	v	VI
CLOROFORMO	-1,98	-3,64	4,55	7,60	-2,13	-3,26
BENCENO	-5,33	-7,32	-1,82	3,86		-8,13
ACETONA	16,58	20,17	27,08	29,33		25,27
ACETATO ETILO	21,14	46,75	28,81	32,38	23,78	7,59
TETRAHIDROFURANO	22,06	41,60	23,53	28,46	21,65	20,42
DIETILETER	16,21	41,12	25,31	28,91	23,24	20,16

sivas. Es decir, si una superficie es ácida al interaccionar con vapores ácidos, tendrá lugar una repulsión que hace disminuir la interacción global.

Otro efecto que puede dar lugar a estos valores negativos, es el método general de asociar la interacción global a la suma de las específicas más las dispersivas, y poder separarlas por simple resta de la recta de los n-alcanos. Y aún queda un efecto más, la posibilidad de ciertas moléculas de introducirse entre los poros de materiales laminares (como la moscovita y clorita de la pizarra), mientras que otras moléculas, ramificadas o no lineales, no podrían difundir entre dichos poros. Este fenómeno puede dar lugar a que los n-alcanos, por ser moléculas lineales, se introduzcan entre los poros, y la interacción sea superior a la que debería esperarse si la adsorción fuera sobre una superfice plana, y por lo tanto, la recta de los n-alcanos, a partir de la cual se calcula Isp, posean un valor mayor (-RTlnV $_{
m N}$, mayor) que el teórico. Este valor superior, puede hacer que los vapores que interaccionan poco de forma específica, estén por debajo de dicha recta, es decir, que su componente específica sea positiva.

En la figura 5 se muestra una representación para el método IV. Si suponemos que el método IV es el correcto, ya que origina valores positivios de Isp, es posible calcular las constantes ácida (K_A) y básica (K_B) de la superficie, de acuerdo con la

-10.00

AE -20.00 RT in Vn (kJ/mol) DE -30.00 C8 C7 -40.00 C6 CL C5 B7 -50.00 4.00 20.00 8.00 12.00 16.00 (h $\nu^{}_L)^{1/2} \,\, \alpha^{}_{0,L} x \,\, 10^{-49}$ (C $^{3/2} \,\, m^2 \, V^{-1/2}$)

Fig. 5. Variación de RTInVN en función de [(hv)_{1/2} α 0,L] para la muestra de pizarra estudiada.

ecuación siguiente :

$$I_{SP} = K_A (DN) + K_B (AN^*)$$
 [15a]

$$\frac{Isp}{AN^*} = K_A \left(\frac{DN}{AN^*}\right) + K_B$$
 [15b]

es decir, la ecuación de una recta de pendiente K_A y ordenada K_B. Como los valores de DN y AN* están tabulados en las mismas unidades que Isp (22), las dos constantes pueden compararse. Para la muestra de pizarra, las dos constantes tienen los valores de K_A=1,38±0,25, K_B=2,61 ±0,40, con un coeficiente de correlación de 0,994. La figura 6 muestra dicha representación. Estos resultados indican que la superficie de la pizarra es anfótera, con tendencia a la basicidad, es decir, con centros donores de electrones. Este resultado puede ser debido a la moscovita y clorita, minerales filosilicatos micáceos tri y tetralaminares respectivamente, los cuales contienen los cationes K, Al, Mg y Fe.



Fig. 6. Variación de Isp/AN* en función del valor de DN/AN* para los compuestos polares en la muestra de pizarra estudiada.

No obstante, la superficie de la mayoría de los materiales arcillosos poseen un elevado carácter ácido (37, 38), el cual está relacionado con defectos en las láminas, con el material interlaminar y los grupos OH, y con átomos de oxígeno que se encuentran en las láminas del filosilicato. Tanto los cationes del material interlaminar como los grupos OH, son centros ácidos tipo Lewis muy fuertes. Un método propuesto para caracterizar la contribución a la interacción específica de los centros superficiales aceptores de electrones, es comparar la energía libre de adsorción de alcanos y alquenos del mismo número de átomos de carbono (39), es decir:

$$\epsilon_{\pi} = \Delta G_{alcano} - \Delta G_{alaueno} \qquad [16]$$

En este trabajo hemos calculado el valor de ε_{π} para n-hexano y 1-hexeno, y el valor obtenido ha sido de 0,09 kJmol⁻¹. Este valor positivo indica que la retención del 1-hexeno es mayor

que la del n-hexano, lo cual es debido a que los electrones π del 1-hexeno interaccionan con centros superficiales aceptores de electrones, es decir, con centros ácidos de Lewis. De acuerdo con Bandosz y col (37) los valores de ε_{π} son tanto mayores, cuanto mayor es el contenido en centros ácidos de Bronsted, es decir, de cationes H⁺. El pequeño valor de ε_{π} obtenido indica una baja concentración de dichos centros ácidos en la superficie de la pizarra. Este resultado puede corroborar el encontrado anteriormente, en el que la constante ácida era inferior a la básica de dicha superficie.

En un trabajo anterior (24) mostramos la composición química y mineralógica de esta pizarra. En él indicamos la presencia de pirita. La contribución de la pirita a la adsorción de los vapores específicos puede calcularse a partir de la ecuación:

$$Isp = a + b \delta_a + c \delta_0 \qquad [17]$$

en la que δ_a y δ_0 son los parámetros de solubilidad aceptor de protones y de orientación, respectivamente, y los coeficientes b y c representan la contribución de los grupos OH y de impurezas metálicas respectivamente (40).

Empleando los valores de Isp del método IV (tabla V) y los valores de δ_a y δ_0 de la referencia 40, se obtienen, mediante regresión múltiple, los siguientes coeficientes: a = 2,47, b = 10,87 y c= 0,087, lo que indica que la contribución de los grupos OH existentes en la pizarra es mucho más importante (b>c) que la contribución de impurezas. En la figura 7 puede verse dicha representación. Estos últimos resultados deben, no obstante, ser analizados con más datos experimentales y diferentes muestras para que pueda confirmarse la validez de la ecuación [17].

4. CONCLUSIONES

De acuerdo con los resultados obtenidos a partir de la adsorción de nitrógeno y vapores orgánicos sobre la superficie de una pizarra, se pueden extraer las siguientes conclusiones:



Fig. 7. Representación de la interacción específica en función de los parámetros δa y $\delta o.$

1. La pizarra posee una superficie laminar ligeramente rugosa desde escala micrométrica a nanométrica, en la que la constante fractal de superficie posee valores comprendidos entre 2,62 y 2,77.

2. La superficie de la pizarra posee elevada energía, la cual es característica de los minerales que la componen: cuarzo, moscovita y clorita.

3. La superficie de la pizarra posee caracter anfótero, con preponderancia del carácter básico. No obstante los diferentes métodos utilizados para determinar a acidez y basicidad puede dar valores diferentes.

4. Hemos realizado un primer intento para determinar si otros óxidos minoritarios y como impurificaciones de la pizarra poseen cierta influencia en las características de la adsorción de los vapores orgánicos. El resultado obtenido ha sido que la mayor adsorción se da sobre los grupos hidroxilo y no sobre las impurezas. ◆

5. BIBLIOGRAFÍA

- 1. I.M.K. Ismail, P. Pfeifer. "Fractal analysis and surface roughness of nonporous carbon fibres and carbon blacks". Langmuir. 10, 1532-1538 (1994).
- P. Pfeifer, D. Avnir. "Chemistry in noniteger dimensions between two and tree. I. Fractal theory of heterogeneous surfaces". J. Chem. Phys. 79 [7] 3558-3565 (1983).
- W. Friesen, R.J. Mikula. "Fractal dimensions of coal particles". J. Colloid Interface Sci. 120, 263-271 (1987).
- D. Pines, D. Hubbert. "Time-resolved fluorescence depolarization measurements in mesoporous solids. The fractal approach". J. Phys. Chem. 91, 6569-6570 (1987).
- H.D. Bale, P.W. Schmidt. "Phonon model of vacancy-insterstitial pass formation in solids". Phys. Rev. Lett. 53, 596-571 (1984).
- A.V. Neimark, K.K. Unger. "Method of discrimination of surface fractality". J. Colloid Interface Sci. 158, 412-419 (1993).
- A.L. McClellan, H.F. Harnsberger. "Cross-sectional areas of molecules adsorbed on solid surfaces". J. Colloid Interface Sci. 23, 577-599 (1967).
- P. Pfeifer, M.W. Cole. "Fractal in surface science: scattering and thermodynamic of adsorbed films. II". New J. Chem. 14, 221-232 (1990).
- S. Kazt, D.G. Gray. "The adsorption of hydrocarbons on cellophane. Coverage zero". J. Colloid Interface Sci. 82, [2] 319-325 (1981)..
- K. Tsutsumy, T. Oshuga. "Surface characterization of modified glass fibers by inverse gas chromatography". Colloid Polymer Sci. 268,38-44 (1990).
- S.G. Gregg, K.S.W. Sing. Adsorption surface area and porosity. Academic Press. N. York.1967.
- J.H. De Boer. The dynamical character of adsorption. Ed. Claredon Press. Oxford. (1953).
- F.M. Fowkes. "Role of acid-base interfacial bonding in adhesion". J. Adhesion Sci. Tech. 1, (1) 7-27 (1987).
- G.M. Dorris, D.G. Gray. "Adsorption of n-alkanes at zero coverage on cellulose paper and wood fibers". J. Colloid Interface Sci. 77 (2) 353-362 (1980).
- C. Saint Flour, E. Papirer. "Gas-solid chromatography: a quick method of estimating surface free energy variations induced by treatment of short glass fibers". J. Colloid Interface Sci. 91 (1) 69-75 (1983).
- J. Shultz, L. Lavielle, C. Martin. "The Role of the interface in carbon fibreepoxy composites". J. Adhesion, 23, 45-60 (1987).
- S. Dong, M. Brendlé, J. B. Donnet. "Study of solid surface polarity by Inverse Gas Chromatography at Infinite Dilution". Chromatographia, 28, 469-472 (1989).
- D.T. Sawyer, D.J. Brockman. "Thermodynamically based gas chromatographic retention index for organic molecules using salt-modified aluminas and porous silica beads". Anal. Chem. 40, 1847-1853 (1968).

- M.M. Chehimi, E. Pigois-Landureau. "Determination of Acid-Base Properties of Solid Materials by Inverse Gas Chromatography at Infinite Dilution. A novel Empirical method based on the dispersive Contribution to the heat of vaporization of probes". J. Mater. Chem. 4, 741-745 (1994).
- J. B. Donnet, S.J. Sark, H. Balard. "Evaluation of specific Interactions of Solid Surfaces by Inverse Gas Chromatography. A new approach Based on Polarizability of the Probes". Chromatographia, 31, 434-440 (1991).
- C. Saint Flour, E. Papirer. "Gas-solid chromatography: a method of measuring surface free energy characteristics of short glass fibers. 2. Through retention volumes measured near zero surface coverage". Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 21, [4] 666-669 (1982).
- V. Gutmann. "The Donor-Acceptor Appoach to Molecular Interactions". Ed. Plenum Press. New York. 1978.
- F.L. Riddle, F.M. Fowkes. "Spectral Shifts in Acid-Base Chemistry. A Van der Waals contributions to Acceptor Numbers". J. Am. Chem. Soc. 112, 3259-3263 (1990).
- M^a A. Rodríguez, F. Rubio, J. Rubio, M.J. Liso, J.L. Oteo." Caracterización estructural y comportamiento térmico de una muestra de pizarra empleada como materiales para la edificación". Bol. Geol. Min., 106-5 437-445 (1995).
- I. M. K. Ismail, P. Pfeifer. "Fractal Analysis and Surface Roughness of Nonporous Carbon Fibres and Carbos Blacks". Langmuir, 10, 1532-1538 (1994).
- D. Avnir, D. Farin, P. Pfeifer. "Molecular Fractal Surfaces". Nature, 308, 261-263 (1984).
- D. Farin, D. Avnir. "The fractal nature of molecule surface interactions and reactions". Pp. 271-293. Ed. D. Avnir. The fractal Approach to heterogeneous chemistry. Ed. Wiley. Chichester, England, 1989.
- K. Malekani, J.A. Rice, J.S. Ling. "Comparison of techniques for determining the fractal dimensions of clays Minerals". Clays clay Miner. 44, 677-685 (1996).
- G. N. White, J.B. Dixon, R.M. Weaver, A.C. Kinkle."Genesis and morphology of iron sulfides in gray kaolins." Clays clay Miner. 39, 70-76 (1991).
- A. Kiselev, Y.J. Yashin. Gas adsorption chromatography. Plenum Press. N. York. (1969).
- A. Vidal, E. Papirer, W.M. Jido, J.B. Donnet. "Modification of silica surfaces by grafiting of alkyl chains. I. Characterization of silica surfaces by inverse gas-solid chromatography at zero coverage". Chromatographia, 23, [2] 121-128 (1987).
- L. Martín, J. Rubio, J.L. Oteo. "Caracterización de vidrio poroso por cromatografía gaseosa a recubrimiento cero". Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio, 31, [3] 233-237 (1992).
- G. Ligner, A. Vidal, H. Balard, E. Papirer. "London component of the surface energy of heat-treated silicas". J. Colloid Interface Sci., 133 [1] 200-210 (1989).
- P. Stasczuk. "Application of the Chromatographic step profile Method for determination of water film Pressure and surface free energy of quartz". Chromatographia, 20, 724-728 (1985).
- E. Papirer, P. Roland, M. Nardin, H. Balard. "Variation of the surface energy characteristics of mica upon Grinding". J. Colloid Interface Sci. 113, 62-66 (1986).
- T. J. Bandosz, K. Putyera, J. Jagiello, J.A. Schwartz. "Application of inverse gas chromatography to the study of the surface properties of modified layered: Minerals". Microporous Mat. 1, 73-79 (1993).
- T.J. Bandosz, J. Jagiello, B. Andersen, J.A. Schwarz. "Inverse gas chromatography study of modified smectite surfaces". Clays clay Miner. 40, 303-310 (1992).
- M.L. Occelli, P.M. Tindwa. "Physicochemical Properties of montmorillonite Interlayered with cationic oxyaluminium pillars". Clays clay Miner. 31, 22-28 (1983).
- M. Sidqi, G. Ligner, J. Jagiello, M. Ballard, E. Papirer. "Characterization of specific interaction capacity of solid surfaces by adsorption of alkanes and alkenes. Part I. Adsorption on open surfaces". Chromatographia, 28, 588-592 (1989).
- G. Liu, Z. Xin. "The study of Reserved Phases by Inverse Gas Chromatography". Chromatographia, 42, 290-294 (1996).

Recibido: 15-4-97 Aceptado: 20-10-97