



Efecto del tratamiento mecánico por molienda en las propiedades texturales de pirofilita

P. J. SÁNCHEZ-SOTO

Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (ICMS), Centro Mixto Agencia Estatal Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)-Universidad de Sevilla, 41092-Sevilla

Se ha investigado el efecto del tratamiento mecánico por molienda en seco, empleando un molino de bolas, en las propiedades texturales de pirofilita. Las isothermas de adsorción-desorción de gas nitrógeno a $-195\text{ }^{\circ}\text{C}$, determinadas en el material original y modificado por molienda, no han mostrado fenómenos de histéresis pronunciados. Se ha encontrado que los volúmenes de gas adsorbidos aumentan de forma gradual al incrementarse el tiempo de molienda, presentando un máximo a los 30 minutos. A partir de este tiempo de tratamiento, aquéllos disminuyen hasta llegar a una situación muy similar a la inicial. La evolución de los valores de superficie específica (S_{BET}), determinados mediante aplicación de la ecuación BET, ha permitido apreciar un rápido incremento al aumentar el tiempo de molienda desde $2\text{ m}^2\text{xg}^{-1}$ en la muestra original hasta un máximo de $60\text{ m}^2\text{xg}^{-1}$ a los 30 minutos, llegando a un valor de $7.5\text{ m}^2\text{xg}^{-1}$ a los 325 minutos. Este comportamiento se atribuyó a una disminución del tamaño de las partículas del silicato laminar por efecto de la molienda hasta un límite. Por encima de este límite, las partículas comienzan a reagregarse y aglomerarse mediante un proceso mecanoquímico de soldadura en frío, originado por una alta reactividad superficial y, en consecuencia, disminuyen progresivamente los valores de S_{BET} lo que coincide con el mayor grado de alteración estructural que se produce en el material y la amorfización consiguiente.

Asimismo, del estudio textural realizado se ha mostrado la ausencia de microporos en el proceso de fisisorción del gas nitrógeno por los materiales modificados debido al efecto de la molienda, deduciéndose que dicho proceso se produce en multicapas. Una estimación de la distribución de tamaño de los poros formados con el tratamiento de molienda ha indicado una contribución de los tamaños comprendidos entre 20 y 50 Å al aumento de S_{BET} . Por encima de 30 minutos de molienda esta contribución disminuye progresivamente al producirse el proceso de reagregación de las partículas y, en particular, con una contribución importante de los poros de diámetros inferiores a 40 Å.

Palabras clave: pirofilita, molienda, propiedades texturales, isothermas, poros

Effect of the grinding mechanical treatment on the pyrophyllite textural properties

It has been investigated the effect of mechanical treatment by dry grinding, using a ball mill, on the textural properties of pyrophyllite. The nitrogen gas adsorption-desorption isotherms, obtained at $-195\text{ }^{\circ}\text{C}$ in the original and ground samples, have not showed pronounced hysteresis. However, it has been found that the gas adsorbed volumes increase gradually at increasing grinding time, with a maximum at 30 min. After this, these values decrease up to a situation very similar to the original unground sample. The evolution of specific surface area (S_{BET}), determined using the BET equation, has showed a rapid increase as increasing grinding time from a value of $2\text{ m}^2\text{xg}^{-1}$ (original) up to a maximum of $60\text{ m}^2\text{xg}^{-1}$ at 30 min, being $7.5\text{ m}^2\text{xg}^{-1}$ at 325 min. This behaviour is explained considering the decrease of particle size of the layered silicate as influenced by grinding, but until a limit. Above this limit, the particles start to re-aggregate and agglomerate by a mechanochemical process of cold-welding, which is originated by their high surface reactivity. Consequently, the values of S_{BET} decrease progressively, which coincides with the greater structural degree produced in this silicate and the subsequent amorphization process.

Even so, the present textural study has showed the absence of micropores in these ground materials by fisisorption of nitrogen gas, concluding that this process is produced by multilayers. The pore size distribution of ground pyrophyllite samples has proved a contribution of sizes ranging between 20-50 Å to the increase of S_{BET} . Above 30 min, this contribution decreases progressively by the re-aggregation process of the particles, with an important contribution of size pores lower than 40 Å.

Keywords: pyrophyllite, grinding, textural properties, isotherms, pores

1. INTRODUCCIÓN

La reducción del tamaño de las partículas de materias primas cerámicas se logra por medio de un tratamiento mecánico por molienda (1,2). Sin embargo, además de producirse esta reducción, se inducen cambios importantes en la estructura cristalina y en las propiedades del sólido que pueden dar lugar a reacciones químicas originadas por un aumento de la reactividad en el sistema, englobándose dentro de lo que se ha venido denominando como mecanoquímica (3-6).

En trabajos anteriores en esta misma revista se realizó en primer lugar una revisión de las investigaciones realizadas sobre la estructura de pirofilita, sus características generales, propiedades más importantes, su síntesis y formación de soluciones sólidas, los yacimientos más relevantes, además de sus principales aplicaciones como carga y en la construcción, obtención de catalizadores y síntesis de nuevos materiales, destacando su utilización como materia prima cerámica y en refractarios (7,8). En otro trabajo posterior, se realizó un estudio de la influencia de los tratamientos mecánicos y térmicos en materias primas que contienen pirofilita, con especial énfasis en el desarrollo de fases de alta temperatura (mullita y cristobalita) en los materiales puros y en mezclas con otros minerales (9). Sin embargo, en este último sólo se expusieron algunos resultados de variación del área superficial específica en función del tiempo de tratamiento por molienda, tanto de pirofilita pura como de mezclas minerales que la contienen. En la obtención de dichos resultados y a efectos comparativos, se empleó el denominado *método del punto B* ó de punto singular (a presión relativa 0.2) mediante el cual se pueden estimar valores de superficie específica, en una primera aproximación, y que implica considerar la formación de una monocapa completa, generalmente por extrapolación en la curva de la isoterma. Sin embargo, es más correcto en el análisis de la textura de materiales en los que se investigan sus propiedades de adsorción-desorción utilizar modelos aceptados en su rango de validez, como se describe en el presente trabajo. No obstante, este primer método más simple permite una determinación relativamente rápida (con un equipo automático, el error estimado es de $\pm 4\%$, exactitud de la medida 99 % y reproducibilidad del 99.5 %), aunque sin entrar en un análisis más riguroso y detallado de la isoterma completa.

El objetivo del presente trabajo ha sido obtener información textural de una muestra de pirofilita sometida a tratamientos mecánicos por molienda, empleando un molino de bolas planetario y en seco, dado que prácticamente hasta ahora no se conocían datos al respecto en la bibliografía. Para ello, en los materiales tratados se han estudiado las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno, a la temperatura de nitrógeno líquido. De aquí se han determinado los valores de superficie específica y, en consecuencia, su evolución al aumentar el tiempo de molienda. Asimismo, en el análisis textural se ha investigado la posible existencia de microporos originados por el tratamiento y se ha realizado también una estimación comparativa de la distribución de tamaño de los poros en los materiales resultantes de la molienda.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Material estudiado

Se ha utilizado una muestra comercial de pirofilita suministrada por Ward's N.S. Establishment Inc. de Rochester (New York, EE.UU.) que contiene 90 % en peso de este silicato junto a cantidades muy pequeñas de mica (5 %) y caolinita (5 %) y exenta de cuarzo, según análisis mineralógico (9). Los datos de análisis químico mostraron una alta proporción de SiO_2 (66.42 % en peso) y Al_2O_3 (27.31 %), además de muy pequeñas cantidades de elementos como son CaO (0.09 %), MgO (0.1 %), Na_2O (0.10 %), TiO_2 (0.1 %) y Fe_2O_3 (0.2 %); el contenido de K_2O (0.24 %) se asocia a la mica presente. La pérdida por calentamiento a 1000 °C (5.41 % en peso) está de acuerdo con la que corresponde a una pirofilita ideal (5%). El material se presenta en trozos desmenuzables y posee cierta untuosidad debido a su carácter laminar, aunque en la superficie externa se observan fibras agrupadas en forma de rosetas y con brillo graso. Dichas formaciones se separan con facilidad del resto de la masa y se eliminaron. La descripción geológica y la génesis de esta pirofilita, procedente de un yacimiento en Hillsboro (Estado de Carolina del Norte, EE.UU.), ha sido realizada por diversos autores (10, 11).

2.2 Preparación de muestras alteradas por molienda

La muestra original de pirofilita, al presentarse en estado masivo, se sometió a una trituration previa durante cinco segundos en un molino de anillos concéntrico Herzog, modelo HSM 100, empleando un recipiente de acero al cromo de 200 mL de capacidad útil. El material obtenido se homogeneizó por sucesivos cuarteos y tamizado final en seco por debajo de 50 μm . Se consideró esta muestra como material de partida para otros tratamientos, denominándose P(0).

Para realizar los tratamientos mecánicos por molienda en seco se empleó un molino de bolas planetario Retsch modelo S-1, empleando un recipiente de porcelana dura de 350 mL de capacidad y 10 bolas de este mismo material de 20 mm de diámetro y de unos 10 g de peso cada una. La velocidad se fijó en 250 rpm y la cantidad de muestra fue de 2.200 g, en condiciones de trabajo similares a otras investigaciones en el mismo laboratorio (12). Una vez realizados los tratamientos hasta 325 minutos como máximo, las muestras de pirofilita alteradas por molienda se envasaron en viales con cierre hermético y se almacenaron en un desecador. La denominación de las muestras tal como P(10), P(15) etc., sigue la pauta de la letra P como abreviatura de pirofilita, seguida de un paréntesis con un número que indica el tiempo de tratamiento de molienda en minutos.

2.3 Métodos experimentales

2.3.1 OBTENCIÓN DE LAS ISOTERMAS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN

Las isotermas de adsorción-desorción de gas nitrógeno (N-45, 99.99 % de pureza) se obtuvieron a la temperatura del nitrógeno líquido (- 195 °C) empleando un sistema volumétrico convencional de adsorción de gases construido

en vidrio Pyrex, similar al descrito por Munuera (13), con alguna modificación, que permite alcanzar una presión de equilibrio próxima a la unidad. Se obtienen así los volúmenes adsorbidos (V_{ads} expresado en mL en Condiciones Normales de Temperatura y Presión, CNTP $\times g^{-1}$) en función de la presión relativa del adsorbato (P/P_0).

El peso de muestra empleado para la obtención de la isoterma de adsorción de nitrógeno fue de 0.5 g pesados en balanza analítica que se evacuaron previamente hasta una presión de 10 torr a temperatura ambiente, seguida de calentamiento a 140 °C durante 2 horas.

2.3.2 TRATAMIENTO DE LOS DATOS: ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA Y DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE POROS

El área superficial específica ó superficie específica, que corresponde al área externa del sólido accesible al nitrógeno gaseoso, se determinó por aplicación de la clásica ecuación Brunauer-Emmer-Teller (BET) a los datos de la isoterma de adsorción en su rango de validez (14). Al ser ampliamente conocida, esta ecuación BET no se describirá aquí. Por brevedad, sólo mencionar en este apartado que a partir de esta ecuación se obtiene el volumen necesario de gas, medido en Condiciones Normales de Temperatura y Presión (CNTP), para formar una monocapa en la superficie de la muestra (V_m) y una constante C (que engloba el calor de adsorción en la primera capa y el calor de licuefacción del adsorbato) al representar gráficamente $(P/P_0)/V_{ads}(1 - P/P_0)$ frente a P/P_0 y teniendo en cuenta el valor de 16.2 Å² para la superficie cubierta por una molécula de nitrógeno.

Para realizar un análisis textural más completo, la aplicación del método de la recta "t" de Lippens y De Boer (15) permite establecer la posible existencia de microporos en las muestras estudiadas. Para construir las rectas se obtuvieron los datos de "t" denominados "espesores o grosores experimentales de la capa adsorbida" para cada presión relativa, según la ecuación

$$t = (15.47 \times V_{ads}) / S_{BET} \quad [1]$$

La representación de V_{ads} frente a los espesores "t" estándar permite la detección de la presencia de microporos de tamaño inferior a 15 Å (<1.5 nm) si la ordenada en el origen resulta distinta de cero. Como patrones "t" se utilizaron los datos con antelación descritos por De Boer (16). Asimismo, de las representaciones "t" se obtuvieron valores de superficie específica S_t a partir de la pendiente de las rectas según la expresión

$$S_t = (15.47 \times V_{ads}) / t_s \quad [2]$$

siendo t_s el espesor o grosor de la capa estándar.

A partir de los datos de las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno se realizó un cálculo de la distribución de tamaño de poros, basado en la ecuación de Wheeler como han descrito en detalle Munuera (13) y Fripiat et al. (17), entre otros. Por brevedad, simplemente se mencionará que en dicha ecuación se considera el volumen de poros (V_p), el volumen de la multicapa adsorbida en los poros de radio mayor que uno dado (r_c) mientras que los

poros de menor radio se encuentran llenos de líquido. Se tiene en cuenta para ello la clásica ecuación de Kelvin (17), la cual predice formación de menisco líquido por debajo de la presión de saturación del vapor, mediante la cual se puede calcular el tamaño de los poros de utilidad para cálculos de su distribución. En la ecuación de Wheeler se encuentra también una función, denominada L(r) que, en principio, se desconoce.

Utilizando el método de Cranston e Inkley (17,18) incluyendo los grosores o espesores estándares de capa "t" dados por Lippens y de Boer (15), se estimó dicha distribución de tamaños de los poros en las muestras estudiadas. Esto se llevó a cabo simplemente a efectos comparativos para ilustrar la evolución de estos materiales con el tratamiento mecánico por molienda. La distribución de tamaño de poros suministra un programa de ordenador (19) que permite aplicar la ecuación BET a los datos experimentales, calcular el valor de superficie específica, curva "t" y otros resultados de interés. Después se llevan a cabo las representaciones gráficas de los resultados obtenidos.

3. RESULTADOS OBTENIDOS Y DISCUSIÓN

En las Figs. 1-3 se presentan las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno obtenidas a la temperatura del nitrógeno líquido para estas muestras de pirofilita original P(0) y molidas a distintos tiempos, hasta 325 minutos como máximo, como ya se ha descrito en la parte experimental. Así puede observarse comparativamente el cambio gradual que experimenta la forma de las isotermas de estas muestras. Es indicativo mencionar que la muestra original P(0) presenta valores mínimos de volúmenes de gas adsorbidos que aumentan conforme lo hace el tiempo de molienda. Los valores máximos de V_{ads} alcanzados por el material tratado se producen a los 30 minutos de molienda. A partir de

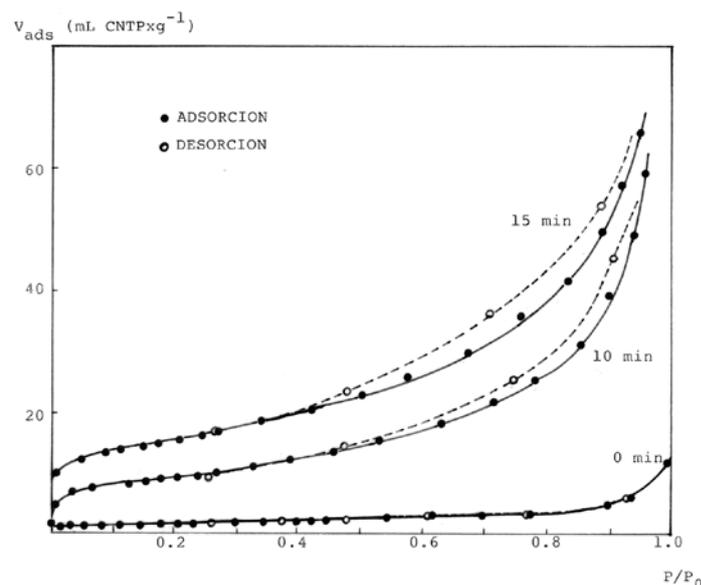


Fig. 1. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno (g) a -195 °C de pirofilita original y sometida a tratamiento mecánico por molienda en molino de bolas durante 10 y 15 min.

este tiempo dichos valores disminuyen y, de una forma progresiva, se vuelve a una situación que es muy similar a la inicialmente observada en la muestra P(0).

Según las recomendaciones de la IUPAC (20), las isothermas obtenidas (Figs. 1-3) podrían clasificarse dentro del **tipo II** que corresponde a la forma normal encontrada al estudiar sólidos adsorbentes no porosos o macroporosos.

En general, se aprecian fenómenos de histéresis poco pronunciados entre presiones relativas de 0.4 y 1, coincidiendo las ramas de ambas isothermas para valores de presiones relativas inferiores a 0.4; por encima de este valor, al aumentar el tiempo de tratamiento mecánico por molienda, existen algunas diferencias entre las dos curvas. Estas diferencias se aprecian especialmente en las muestras P(30), P(32) y P(34), volviéndose después a una situación muy similar a la observada para la muestra P(0).

Teniendo en cuenta las recomendaciones de la IUPAC (20), las isothermas de adsorción-desorción de pirofilita sometida a tratamiento mecánico por molienda se pueden clasificar pertenecientes al **tipo H3**, esto es, curvas observadas en agregados o partículas laminares ("plate-like particles") que originan poros en forma de rendija, lo que cabría esperar al ser la pirofilita un silicato laminar (7). Además, parece deducirse que existe un proceso de agregación y aglomeración de las pequeñas partículas producidas en el tratamiento del material al aumentar el tiempo de molienda. Este proceso se puso de manifiesto en estudios morfológicos previos empleando microscopía electrónica de barrido y utilizando también otras muestras de pirofilita (21,22). Los agregados y aglomerados son irregulares y progresivamente van resultando más densos, destruyéndose el carácter laminar inicial. No obstante, se ha comprobado en estos estudios previos que los aglomerados están constituidos por partículas pequeñas agregadas muy íntimamente entre ellas. Se considera que al aumentar el tiempo de molienda, la aglomeración de las partículas originadas se intensifica debido a la mayor energía superficial de las mismas, como ocurre en otros sólidos (1-3,5,6).

El cambio más importante en la pirofilita se puede apreciar que ocurre entre 30 y 32 minutos bajo las condiciones experimentales de molienda (véase apartado 2.2). En consecuencia, el área superficial accesible al gas nitrógeno debe disminuir, como efectivamente se comprueba observando los resultados de las Figs. 1-3. Sin embargo, la energía mecánica suministrada debe consumirse en una mayor alteración estructural del silicato, tanto a largo como a corto alcance, como ya se puso en evidencia por difracción de rayos X (21-24) y espectroscopía de resonancia magnética nuclear de estado sólido de los núcleos de Si y de Al (25). De este modo, se ha puesto de manifiesto que, efectivamente, entre 30 y 32 minutos se produce un grado de ruptura muy intenso entre las capas octaédrica y tetraédrica de la estructura 2:1 del silicato laminar (25).

Mediante la aplicación del modelo BET a la serie de valores obtenidos a partir de las isothermas anteriores, se obtienen representaciones lineales en un rango limitado, desde 0.05 hasta 0.35, de presiones relativas. La pendiente y ordenada de dichas rectas permiten determinar la constante C de la ecuación BET (que engloba el calor de adsorción en la primera capa y el calor de licuefacción del adsorbato) y el volumen exacto de la monocapa (13-17,20). El valor

de esta constante en la muestra P(0) es de 56 y se eleva a 212 en la P(10), alcanzado un máximo de 537 en la P(15), teniendo prácticamente el mismo valor (*ca.* 200) en las restantes muestras de pirofilita molida a excepción de la P(325), en la que su valor es de 291. A partir de V_m , se calcularon los valores de superficie específica. Estos valores se representan en la Fig. 4, donde se puede apreciar su evolución con el tiempo de molienda. Cabe destacar que la acción de segundos del molino de anillos empleado para la obtención de la muestra original P(0), como se describió en la parte experimental, parece haber sido correcta para no producir cambios importantes en la textura del material, pues se registran mínimos valores de superficie específica, a pesar de lo intensivo del dispositivo si se compara con un molino de bolas. El valor máximo de superficie específica que se produce transcurridos 30 min de molienda en molino de bolas es de $60 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ que corresponde al área externa del sólido que es accesible al nitrógeno gaseoso. Si se compara con los resultados obtenidos en esta misma muestra mediante aplicación del método del punto B, ya mencionado (7), los valores obtenidos aquí son ligeramente superiores pero la evolución y cambios observados son similares.

La curva de evolución de los valores de superficie específica presenta un aumento muy pronunciado desde valores muy bajos hasta el máximo de $60 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ cuando se llega a los 30 min de molienda, lo que implica entonces multiplicar por 30 el valor inicial. A partir de este máximo, la superficie específica disminuye con rapidez a un valor de $41 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ transcurridos 32 min, decreciendo

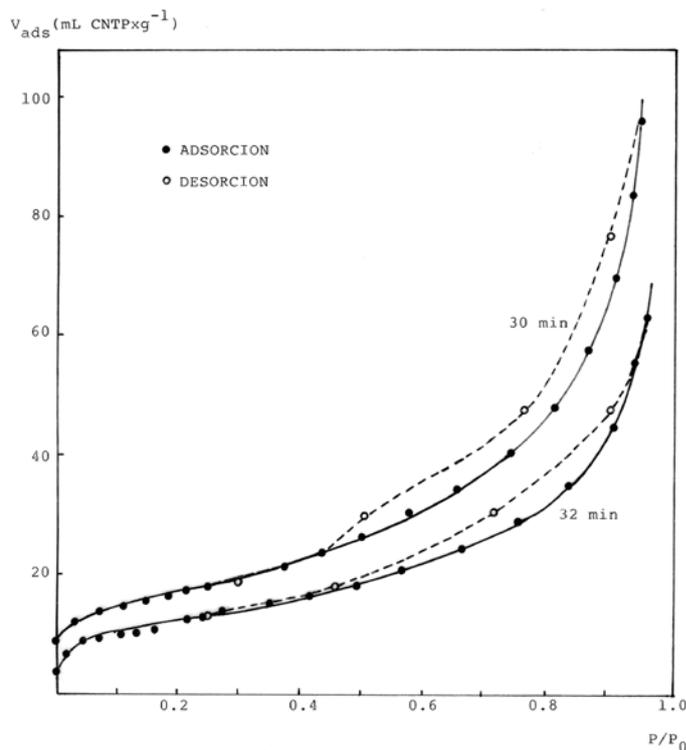


Fig. 2. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno (g) a $-195 \text{ }^\circ\text{C}$ de pirofilita sometida a tratamiento mecánico por molienda en molino de bolas durante 30 y 32 min.

progresivamente hasta un valor de $7.5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ a los 325 min. Este comportamiento es similar al observado en otros materiales sometidos a tratamiento mecánico por molienda, donde se comprueba la existencia de un límite práctico de molienda (1-6,26,27), aunque en el caso de pirofilita se ha conseguido apreciar que es muy drástico al pasar de 30 a 32 min (Fig. 4), bajo las condiciones experimentales a las que se ha llevado a cabo. Este límite queda determinado por la tendencia de las partículas producidas a reagregarse, estableciéndose un equilibrio entre la fragmentación y reducción de tamaño, que producen un aumento del área superficial específica, y la agregación, disminuyendo ésta última. Así pues, este límite ha de tenerse en cuenta a la hora de reducir el tamaño de partículas por molienda de pirofilita al considerarla como materia prima cerámica, una vez establecidas unas condiciones experimentales de tratamiento.

Un factor de influencia en este comportamiento de disminución de los valores de superficie específica es el siguiente. El producto resultante de la degradación que se origina en el tratamiento mecánico por molienda puede llegar a estar unido por un material cementante muy reactivo y amorfo, originado también en la molienda, el cual actúa de protector para un posterior aumento de reducción de las partículas al progresar el tiempo de tratamiento (26). En las primeras etapas de molienda, una serie de procesos como son la deslaminación de este silicato, plegado de las láminas y reducción del tamaño de las mismas, como se ha comprobado por microscopía electrónica de barrido (21,24), dan lugar a un aumento importante de los valores de superficie específica. Si aumenta el tiempo de molienda, pueden interaccionar grupos activos superficiales originados en la rotura del material, produciéndose una aglomeración de las partículas y disminuyendo, en consecuencia, el área superficial accesible para el proceso de fisisorción del gas nitrógeno. La presencia de estos grupos activos superficiales es muy importante en los denominados procesos de aglomeración mecanoquímica (5,6).

Okuda y colaboradores (28) estudiaron la molienda en seco y húmedo de una muestra de pirofilita de Japón en molino de bolas, sin describir apenas detalles texturales, únicamente encontrando valores de superficie específica en el material tratado por debajo del máximo obtenido en las condiciones experimentales utilizadas en el presente trabajo (Fig. 4). Otros investigadores, como Hayashi *et al.* (29) también obtuvieron en sus experiencias de molienda de pirofilita valores de superficie específica muy inferiores a los aquí mostrados; además, utilizaron aditivos que impiden la aglomeración de las partículas en la molienda, de tipo industrial, de mezclas de pirofilita con otros minerales. La utilización de disolventes y aditivos, los cuales se adsorben sobre la superficie de las partículas del material sometido a tratamiento mecánico por molienda, reduce la energía superficial de las superficies de fractura originadas por este tratamiento y, en consecuencia, evitan la re-agregación y aglomeración como han demostrado diversos autores (2,26).

Siguiendo la evolución de los valores de superficie específica en función del tiempo de molienda mostrados en la Fig. 4 y, de acuerdo con estudios anteriores sobre silicatos laminares (30), se pueden apreciar efectivamente dos zonas de variación que corresponden a dos procesos diferentes,

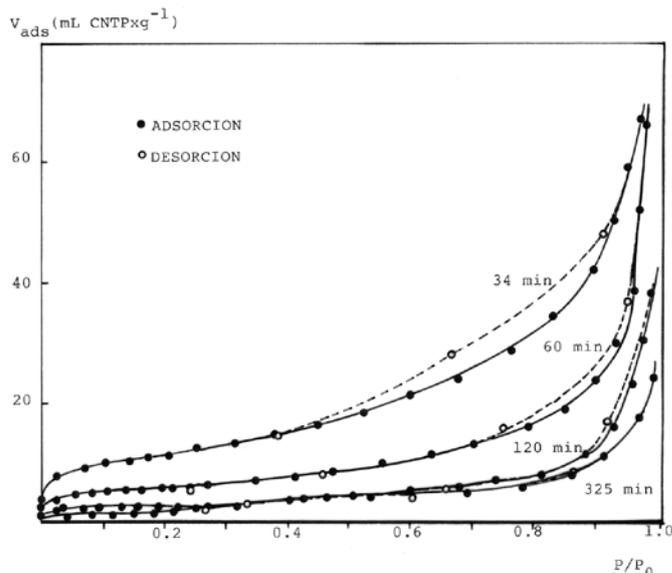


Fig. 3. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno (g) a $-195 \text{ }^\circ\text{C}$ de pirofilita sometida a tratamiento mecánico por molienda en molino de bolas durante 34, 60, 120 y 325 min.

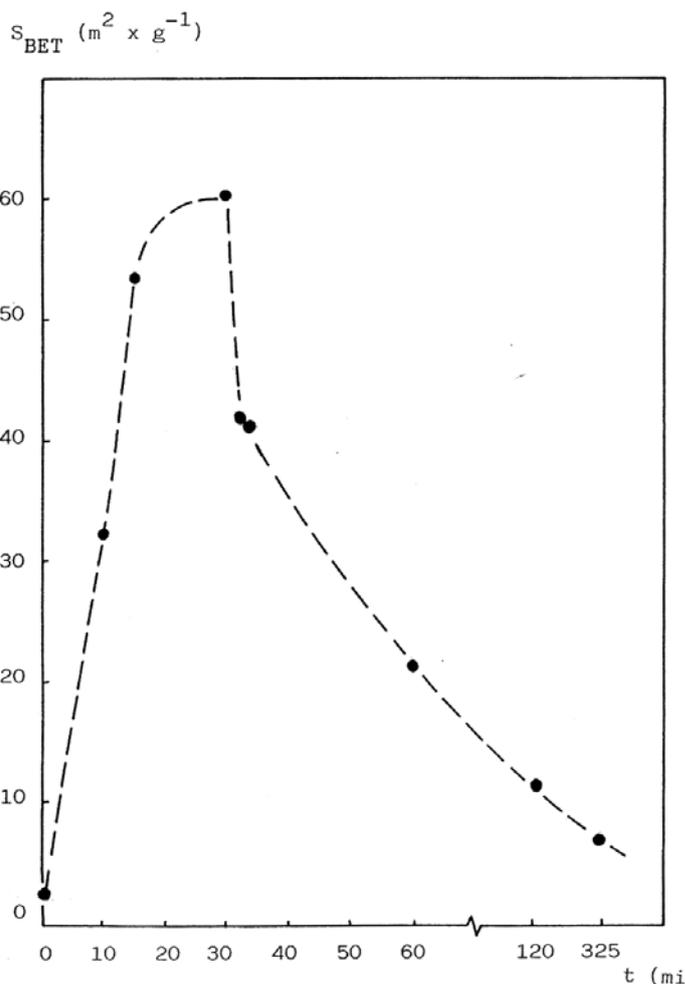


Fig. 4. Evolución de los valores de superficie específica S_{BET} en m^2g^{-1} de la muestra de pirofilita original y sometida a tratamiento mecánico por molienda a diversos tiempos (t , min).

considerados procesos *primarios* y *secundarios*. Los procesos primarios generan un aumento de la energía libre del sistema y aumenta la capacidad de reacción química, es decir, la reactividad del material. Estos procesos son los siguientes: dispersión mecanoquímica acompañada por transformaciones estructurales superficiales y la activación mecanoquímica, afectándose la estructura interna y los enlaces químicos. La energía necesaria para estos procesos se suministra como energía mecánica absorbida.

Los procesos secundarios tienen lugar espontáneamente en el sistema "activado" y están acompañados por una disminución de la energía libre. Estos son: agregación, derivada de la reactividad de las fuerzas de cohesión; aglomeración, derivada de las reacciones químicas en las superficies de las partículas, y otros posteriores como quimisorción, reacciones superficiales, recristalizaciones y reacciones químicas entre fases sólidas, de gran interés desde el punto de vista de la síntesis de materiales (5,6).

En el mismo sentido que lo mencionado anteriormente, en estos procesos de reducción de tamaño de las partículas por molienda pueden ocurrir fenómenos como los indicados en investigaciones, ya clásicas, por Gregg (1), por los cuáles las partículas rotas producidas por molienda tienden a redondearse y agregarse. Este último proceso tiene su origen en lo que se ha denominado como una "soldadura en frío" de las partículas por impacto severo del medio de molienda, en este caso bolas y jarro del propio molino planetario con el material. Este hecho se ve favorecido al disminuir su tamaño y aumentar el contenido en microtensiones, como se ha comprobado en estudios precedentes que efectivamente aumentan (9,22,23), lo que da lugar a una disminución apreciable de la superficie específica a medida que aumenta el tiempo de tratamiento mecánico. Los

procesos de agregación y re-aglomeración pueden ocurrir de forma natural en sólidos pulverulentos debido a las fuerzas adhesivas que siempre actúan entre partículas de muy pequeño tamaño, como son las producidas en el procesamiento de materiales por molienda. Los mecanismos de enlace entre partículas han sido discutidos en detalle por varios autores, por ejemplo Rumpf y Schubert (31).

En el caso de pirofilita, Okuda y colaboradores (28) mostraron que la formación de cargas negativas basales por molienda, independientemente del pH del medio, están probablemente originadas por sustituciones isomórficas en la capa tetraédrica en la estructura, contribuyendo la capa octaédrica al aumento de la densidad de cargas negativas a elevados valores de pH. En este sentido, mereció interés investigar las propiedades superficiales de pirofilita original y molida en lo que respecta a su reacción con iones H^+ y OH^- en medios de distinta fuerza iónica (NaCl). Después de algunas experiencias y mediante aplicación de un modelo matemático (32), propuesto y desarrollado previamente (33), se llegó a la conclusión que la muestra de pirofilita molida 32 min, descrita en el presente trabajo, presenta una afinidad mucho mayor por los iones OH^- que por los H^+ aproximándose al comportamiento de la sílice (34). Asimismo, la asimetría de las curvas obtenidas, tanto experimentales como teóricas, sugiere una preferencia importante de la superficie del material por el anión del electrolito (en ese caso Cl^-). También se ha observado un aumento de la capacidad de cambio por molienda, pero los valores de Okuda y colaboradores (28) resultaron ser inferiores al obtenido en la investigación previamente realizada (32).

En otro silicato sometido a tratamiento mecánico de molienda, pero que ya inicialmente poseía un valor importante de superficie específica, se observó un rápido decrecimiento de ésta al aumentar el tiempo de molienda (27). Dicho decrecimiento se atribuyó al colapso de los microporos presentes inicialmente en el material original y, al mismo tiempo, se formaron gruesos agregados de partículas según los resultados de microscopía electrónica. Es interesante destacar que incluso en experiencias de laboratorio se pueden encontrar aumentos y disminuciones importantes de los valores de superficie específica, en íntima relación con la estructura de los compuestos que se originan por tratamiento mecánico y de los productos resultantes (35-39).

Así pues, es importante estudiar la formación de microporos, si existen, en materiales sometidos a tratamiento mecánico por molienda como es el caso presente. Las representaciones "t" de Lippens y de Boer (15) permiten apreciar la posible presencia de microporos en las muestras estudiadas. Las curvas "t" obtenidas para las muestras molidas P(15), P(30) y P(32) utilizando el patrón correspondiente, según la ecuación [1], se representan en la Fig. 5. En todos los casos se obtienen líneas rectas que pasan por el origen, indicando así que la adsorción de nitrógeno está ocurriendo en multicapas y no existe contribución de microporos. Es interesante mencionar que al pasar de 30 a 32 minutos de molienda, parece deducirse de la curva que se produce cierto grado de condensación capilar en los poros del adsorbente. Es difícil de interpretar esto, pero debe estar muy relacionado con el inicio del proceso de agregación y aglomeración de las partículas de este material, además

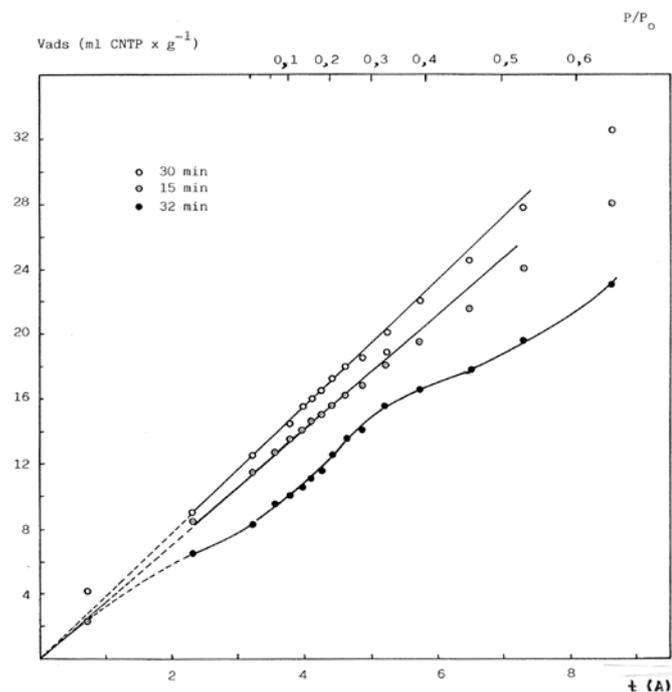


Fig. 5. Representaciones "t" de pirofilita sometida a tratamiento mecánico por molienda en molino de bolas durante 15, 30 y 32 min.

de un mayor grado en la pérdida de la morfología inicial de carácter laminar. Representaciones "t" de tipo lineal indicarían estructuras no-porosas y con desviaciones hacia arriba o ascendentes indicarían existencia de mesoporos; hacia abajo o descendentes, y/o cambios de pendientes, existencia de microporos (16).

De la pendiente correspondiente al tramo lineal de cada curva se calcularon los valores de superficie específica (S_i) según la ecuación [2]. Los resultados obtenidos más representativos de la evolución de pirofilita molida se incluyen en la Tabla 1. Se puede apreciar una buena concordancia entre los resultados de superficie específica obtenidos mediante aplicación de la ecuación BET y estos últimos, siendo la diferencia entre ambos del orden de un $\pm 6\%$, e incluso inferior, siendo menor aún a los 30 minutos de molienda, cuando se ha llegado al valor máximo de superficie específica en este proceso de molienda (Fig. 4).

La aplicación de un programa de cálculo a los datos de desorción de las isoterms (Fig. 1-3) y los representados en la Fig.5 suministra, además, información sobre la distribución del tamaño de poros por el método descrito en la parte experimental. Aunque se podría realizar un análisis mucho más exhaustivo de estos resultados, además de emplear otros métodos asequibles en la bibliografía, se ha estimado conveniente realizar estos cálculos siguiendo estudios precedentes (13,36-38) a efectos de comparación y de registro de la evolución del material molido. Los resultados de la distribución obtenida para la desorción se presentan en la Fig. 6.

Por una parte, teniendo en cuenta lo expuesto al comentar la forma de las isoterms de adsorción-desorción (Figs. 1-3), que son del tipo H3 (20) observadas en agregados o partículas laminares (se mencionan como "plate-like particles"), en la pirofilita sometida a molienda se originarían poros en forma de rendija. Por otra parte, a la vista de los resultados de la Fig. 6, se comprueba el aumento progresivo de la contribución de los tamaños de poros originados por tratamiento mecánico al valor de la superficie específica, sobre todo aquellos de tamaño comprendido en un rango entre 20 y 50 Å, disminuyendo después progresivamente esta contribución al pasar por encima de los 30 minutos de molienda. Es de destacar la diferencia que se registra entre las distribuciones determinadas para las muestras P(30) y P(32), con una disminución importante de la contribución de los poros de diámetros inferiores a unos 40 Å, lo que podría estar en conexión directa con el inicio del proceso de agregación y aglomeración de las partículas, como ya se ha comentado, y que repercute en la disminución de la superficie específica accesible a las moléculas de gas nitrógeno.

Es interesante destacar que algunos autores han mencionado la formación de microporos en estos silicatos 2:1 (talco y pirofilita) mediante la acción combinada de, en primer lugar, un tratamiento mecánico por molienda, seguido de un ataque químico de tipo ácido (HCl 4 M a 80 °C durante 2 h) al producto molido (40,41). En el caso de pirofilita, los resultados obtenidos sugieren que los microporos proceden de la eliminación del aluminio por lixiviación ácida de muestras molidas, pero también existe una contribución de "microporos intraparticulares" producidos en el proceso de molienda cuyo número decrece al aumentar el tiempo de molienda (41).

Por último, se han determinado también los volúmenes absolutos adsorbidos a valores iguales de presiones relativas, obteniéndose los cocientes entre el volumen asociado a la muestra de partida P(0) y las sometidas a tratamiento mecánico por molienda, obteniendo las curvas denominadas "f" según se ha propuesto y aplicado en la bibliografía (42-44). Dichas representaciones resultaron ser prácticamente horizontales y se omiten por brevedad. De este último resultado se puede deducir que la disminución del tamaño de las partículas de pirofilita, producidas en la molienda, origina la variación más importante de la superficie específica observada en las muestras estudiadas (Fig. 4). A un resultado análogo se ha llegado en el estudio de otros tipos de materiales sometidos a procesos de molienda (36).

4. SUMARIO Y CONCLUSIONES

En el presente trabajo se ha estudiado el efecto del tratamiento mecánico por molienda en seco empleando un molino de bolas en las propiedades texturales de pirofilita, un silicato laminar que presenta interés como materia prima cerámica y en la fabricación de refractarios, entre

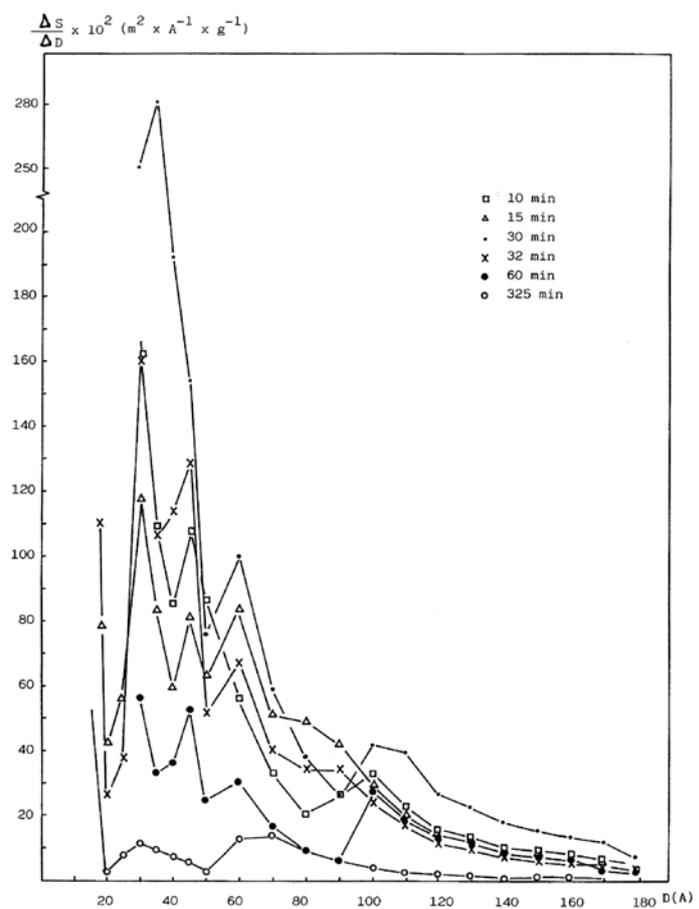


Fig. 6. Estimación de la distribución de poros, calculada a partir de los datos de desorción de las isoterms (Figs. 1-3), para las muestras de pirofilita sometidas a tratamiento mecánico por molienda en molino de bolas durante desde 10 hasta 325 min.

otras aplicaciones de relevancia. Para ello se han obtenido las isothermas de adsorción-desorción de gas nitrógeno a la temperatura de nitrógeno líquido en los materiales tratados bajo unas condiciones experimentales establecidas. A partir de los resultados obtenidos, se ha encontrado que los volúmenes de gas adsorbidos aumentan de forma gradual al incrementarse el tiempo de molienda, siendo éstos mayores a los 30 minutos y disminuyen a partir de este tiempo de tratamiento, hasta llegar a una situación muy similar a la del material original. No se han observado fenómenos de histéresis pronunciados en las isothermas de adsorción-desorción.

Mediante aplicación de la ecuación BET (14) en su rango de validez a los datos de adsorción, se han determinado los valores de superficie específica que corresponde al área externa del sólido accesible al nitrógeno gaseoso. La evolución de este parámetro ha permitido comprobar, en primer lugar, su rápido incremento al aumentar el tiempo de molienda desde un valor inicial de $2 \text{ m}^2\text{xg}^{-1}$ hasta un máximo de $60 \text{ m}^2\text{xg}^{-1}$ a los 30 min de tratamiento. El aumento de superficie específica se atribuyó a una disminución del tamaño de las partículas del silicato laminar por efecto de la molienda. Sin embargo, se llegó a un límite en esta reducción a los 30 minutos por encima del cual las partículas comienzan a reagregarse y aglomerarse mediante un proceso mecanoquímico de soldadura en frío, originado por impactos en el medio de molienda y a una alta reactividad superficial de las partículas, disminuyendo progresivamente la superficie específica. Esto último coincide con el mayor grado de alteración estructural, como es la ruptura del enlace entre las capas tetraédrica y octaédrica del silicato, que se produce en el material y la amorfización consiguiente, como ya se demostró en estudios precedentes (24,25). Con 325 min de molienda, tiempo máximo de tratamiento realizado, el material obtenido presentó un valor de $7.5 \text{ m}^2\text{xg}^{-1}$.

Asimismo, del estudio textural realizado teniendo en cuenta los resultados de volúmenes de gas absolutos adsorbidos, a valores iguales de presiones relativas, en relación al volumen asociado a la muestra original y

las modificadas por molienda (42), se ha concluido que la variación más importante de la superficie específica observada en las muestras molidas está asociada a la disminución del tamaño de las partículas de pirofilita producidas en la molienda.

Se ha llevado a cabo un análisis de las representaciones "t" (15), multicapas de espesor "t" ó espesores experimentales de la capa adsorbida para cada presión relativa. Dicho análisis ha mostrado la ausencia de microporos en el proceso de fisiorción del gas nitrógeno por los materiales modificados debido al efecto de la molienda, deduciéndose que dicho proceso se produce en multicapas. Estos resultados están en concordancia con lo que se observa al estudiar las isothermas de adsorción-desorción de los materiales modificados por molienda, propias de agregados o partículas laminares con poros en forma de rendija y sin microporos.

En cuanto a la distribución de tamaño de los poros que se produce en el material sometido a molienda, se ha realizado una estimación por cálculo teniendo en cuenta los datos de desorción de las isothermas a efectos de un análisis textural comparativo. A partir de los resultados obtenidos, se ha comprobado un aumento progresivo de la contribución de los tamaños de poros, sobre todo los que están comprendidos entre 20 y 50 Å al valor de la superficie específica. Por encima de 30 minutos de molienda, esta contribución disminuye progresivamente. Es de destacar la diferencia que se registra entre las distribuciones determinadas para las muestras P(30) y P(32), con una disminución importante de la contribución de los poros de diámetros inferiores a los 40 Å. Este resultado se ha interpretado en relación con el inicio del proceso de agregación y aglomeración de las partículas originadas en la molienda y que repercute en la disminución del área superficial accesible a las moléculas de gas nitrógeno.

En definitiva, como conclusión final, es posible inducir alteraciones importantes en las propiedades texturales de pirofilita como consecuencia de un tratamiento mecánico por molienda, en este caso empleando un molino de bolas en seco, y que están en relación directa con las alteraciones estructurales que dicho tratamiento produce en el silicato.

TABLA 1. RESULTADOS DE LAS REPRESENTACIONES "t" PARA MUESTRAS SELECCIONADAS DE PIROFILITA SOMETIDA A TRATAMIENTO MECÁNICO POR MOLIENDA EN MOLINO DE BOLAS A DISTINTOS TIEMPOS.

Tiempo de molienda (min)	Pendiente de la representación "t"	Coefficiente de correlación	$S_t (\text{m}^2\text{xg}^{-1})$	$S_{\text{BET}} (\text{m}^2\text{xg}^{-1})$	Δ
15	3.292	0.999	50.92	54.98	-5.84
30	3.856	0.994	59.65	60.00	-0.58
32	2.746	0.985	42.48	41.55	+2.24

$$\Delta = [(S_t - S_{\text{BET}})/S_{\text{BET}}] \times 100$$

5. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo está dedicado al Dr. D. José Luis Pérez Rodríguez, Profesor de Investigación del CSIC, con ocasión de su 70 cumpleaños y al ser director de la Tesis Doctoral del autor (1986-1990).

Asimismo, se agradecen las facilidades prestadas para la obtención de las isoterms en el laboratorio del Profesor Dr. Juan Cornejo Suero (IRNAS, CSIC) y la inestimable ayuda del Dr. Manuel Macías Azaña, Profesor Titular de la Universidad de Sevilla, a la hora del tratamiento de los datos experimentales con el programa de cálculo. También han sido muy importantes y enriquecedoras para el autor las discusiones mantenidas sobre estos resultados, en su conjunto, con todos los anteriormente mencionados y con los Profesores José M^o Trillo de Leyva, Catedrático de Química Inorgánica de la Universidad de Sevilla, y Jesús Sanz Lázaro, Profesor de Investigación del CSIC (ICMM, CSIC). Se agradece también la financiación recibida a un precedente proyecto de investigación (Ref. MAT96-0507) que permitió completar y finalizar, en su tiempo, estas investigaciones.

BIBLIOGRAFÍA

1. S.J. Gregg, Surface Chemistry Study of Comminuted and Compacted Solids, Chem. Ind., 11, 611-617 (1968).
2. M. Somasundaran, Theories on grinding, p. 105-124 en: Ceramic Processing before firing (eds. G. Onoda, L. Hench), John Wiley and Sons, New York, 1978.
3. D.R. Glasson, Vacuum Balance Studies of Milled Materials and Mechanochemical Reactions, Thermochim. Acta, 51, 45-52 (1981).
4. J.S. Reed, Introduction of the Principles of Ceramic processing, John Wiley and Sons, New York, 1988.
5. a) I.J. Lin, S. Nadiv, D.J.M. Grodzian, Changes in the state of solids and mechano-chemical reactions in prolonged comminution processes, Miner. Sci. Engng., 7, 313-336 (1975); b) I.J. Lin, S. Nadiv, Review of the phase transformations and synthesis of inorganic solids by mechanical treatments (mechanochemical reactions), Mat. Sci. Eng., 39, 193-214 (1979).
6. V.V. Boldyrev, Mechanochemistry of inorganic solids, Thermochim. Acta, 110, 303-317 (1987).
7. P.J. Sánchez-Soto, J.L. Pérez-Rodríguez, Características generales, propiedades, yacimientos y aplicaciones de pirofilita. I: Estructura, síntesis y características térmicas, Bol. Soc. Esp. Ceram. V., 37, 4, 285-289 (1998).
8. P.J. Sánchez-Soto, J.L. Pérez-Rodríguez, Características generales, propiedades, yacimientos y aplicaciones de pirofilita. II: Yacimientos, aplicaciones y utilización como materia prima cerámica, Bol. Soc. Esp. Ceram. V., 37, 5, 359-368 (1998).
9. P.J. Sánchez-Soto, M.C. Jiménez de Haro, J. Pascual, M. Raigón, J.L. Pérez-Rodríguez, Influencia de los tratamientos mecánicos y térmicos en materias primas que contienen pirofilita (*artículo bilingüe*), Bol. Soc. Esp. Ceram. V., 39, 1, 119-34 (2000).
10. E. Zen, Mineralogy and Petrology of the system $Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ in some pyrophyllite deposits of North Carolina, Am. Miner. 46, 52-66 (1961).
11. M.L. Sykes, J.B. Moody, Pyrophyllite and Metamorphism in the Caroline Slate Belt, Am. Miner. 63, 96-108 (1978).
12. J.L. Rendón, Estudio de la transformación de goetita ($\alpha-Fe_2O_3$) por tratamientos térmicos y mecánicos, Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla, 1981.
13. G. Munuera Contreras, Adsorción de oxígeno por óxidos de titanio en la obscuridad y bajo radiación ultravioleta, Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla, 1966. Publicado bajo el mismo título en: Anales de la Universidad Hispalense, Serie Ciencias, N^o 1, 141 págs., Publicaciones de la Universidad de Sevilla, 1969.
14. S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers, J. Am. Chem. Soc., 60, 309-319 (1938).
15. B.C. Lippens, J.H. De Boer, Studies on pore systems in Catalysts. V. The t-method, J. Catal., 4, 319-323 (1965).
16. J.H. De Boer, Physical and Chemical aspects of adsorbents and Catalysts, Academic Press, New York, 1970.
17. a) J. Fripiat, J. Chaussidon, A. Jelli, Chimie-Physique des phénomènes de surface. Application aux oxides et aux silicates, p. 336-344, Masson et Cie., Belgique, 1971 ; b) S.J. Gregg, K.S.W. Sing, Adsorption, Surface Area and Porosity, 2nd Edition, Academic Press, New York, 1982.
18. R.W. Cranston, F.A. Inkley, Determination of pore structures from nitrogen adsorption isotherms, p. 143-154 en: Advances in Catalysis, 9 (eds. D.D. Eley, H. Pines and P.B. Weisz), Academic Press, New York, 1957.
19. C. Martín, V. Rives, P. Malet, Texture properties of titanium dioxide, Powder Technol., 46, 1-11 (1986).
20. I.U.P.A.C. Report: S.W. Sing, D.H. Everett, R.A. Haul, L. Moscow, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, Pure and Appl. Chem., 57, 603-619 (1985).
21. J.L. Pérez-Rodríguez, L. Madrid, P.J. Sánchez-Soto, Effects of dry grinding on pyrophyllite, Clay Miner., 23, 399-410 (1988).
22. P.J. Sánchez-Soto, M. Macías, J.L. Pérez-Rodríguez, X-ray variance Method to Determine the Crystallite Size and Lattice Distortion of Pyrophyllite after Mechanical Treatment, Br. Ceram. Trans. J., 91, 15-19 (1992).
23. P.J. Sánchez-Soto, M. Macías, J.L. Pérez-Rodríguez, Effects of mechanical treatment on X-ray line broadening in pyrophyllite, J. Am. Ceram. Soc., 76, 180-184 (1993).
24. A. Wiewióra, P.J. Sánchez-Soto, M.A. Avilés, A. Justo, J.L. Pérez-Rodríguez, Effect of dry grinding and leaching on polytypic structure of pyrophyllite, Appl. Clay Sci., 8, 261-282 (1993).
25. P.J. Sánchez-Soto, J.L. Pérez-Rodríguez, I. Sobrados, J. Sanz, Influence of grinding in pyrophyllite-mullite thermal transformation assessed by ^{29}Si and ^{27}Al MAS NMR spectroscopies, Chem. Mater., 9, 677-684 (1997).
26. E. Papirer, P. Roland, Grinding of chrysotile in hydrocarbons, alcohol and water, Clays Clay Miner., 29, 161-170 (1981).
27. T. Henmi, N. Yoshinaga, Alteration of imogolite by dry grinding, Clay Miner., 16, 139-149 (1981).
28. S. Okuda, K. Inoue, W.O. Williamson, Negative surface charges of pyrophyllite and talc, Proc. Int. Clay Conf. Tokyo, p. 31-41, 1969.
29. H. Hayashi, K. Koshi, A. Hamada, H. Sakabe, Structural change of pyrophyllite by grinding and its effect on toxicity of the cell, Clay Sci., 1, 99-108 (1962).
30. Z.A. Juhász, Mechano-chemical activation of kaolin minerals, Proc. 10th Kaolin Symposium in Budapest (Supplementum 3 September 1979, IGCIP Project n^o 23), Acta Mineralogica-Petrographica XXIV/1980, 121-145.
31. Rumpf, H. Schubert, Adhesion forces in agglomeration processes, p. 357-376 en: Ceramic Processing before firing (eds. G. Onoda, L. Hench), John Wiley and Sons, New York, 1978.
32. L. Madrid, E. Díaz-Barrientos, P.J. Sánchez-Soto, Description of titration curves of mixed materials with variable and permanent charge by a mathematical model. 3. Influence of the nature of the permanent charge mineral, J. Soil Sci., 40, 799-806 (1989).
33. L. Madrid, E. Díaz-Barrientos, Description of titration curves of mixed materials with variable and permanent charge by a mathematical

- model. 1. Theory. 2. Application to mixtures of lepidocrocite and montmorillonite, *J. Soil Sci.*, 39, 215-225 (1988).
34. N.J. Barrow, J.W. Bowden, A comparison of models for describing the adsorption of anions on a variable charge mineral surface, *J. Colloid Interf. Sci.*, 119, 236-250 (1987).
35. J. Morales Palomino, Influencia del tratamiento mecánico en la textura, estructura y estabilidades cinética y termodinámica de los carbonatos de metales alcalinotérreos, Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla (1974).
36. M. Macías Azaña, Influencia de la deformación mecánica en las propiedades texturales y en la estabilidad térmica de la siderita, smithsonita y anquerita, Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla (1987).
37. J. Kameda, K. Saruwatari, H. Tanaka, H₂ generation during dry grinding of kaolinite, *J. Colloid and Interface Science*, 275, 225-228 (2004).
38. E. Burdukova, M. Becker, D.J. Bradshaw, J.S. Laskowski, Presence of negative charge on the basal planes of New York talc, *J. Colloid and Interface Science*, 315, 337-342 (2007).
39. G. Colón, M.C. Hidalgo, J.A. Navío, E. Pulido Melián, O. González Díaz, J.M. Doña, Influence of amine template on the photoactivity of TiO₂ nanoparticles obtained by hydrothermal treatment, *Appl. Catalysis B: Environmental*, 78, 176-182 (2008).
40. H. Yang, C. Du, S. Jin, W. Yang, A. Tang, E.G. Avvakumov, Preparation of porous material from talc by mechanochemical treatment and subsequent leaching, *Applied Clay Science*, 31, 290-297 (2006).
41. J. Temuujin, K. Okada, T.S. Jadambaa, K.J.D. MacKenzie, J. Amarsanaa, Effect of grinding on the leaching behaviour of pyrophyllite, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 23 [8] 1277-1282 (2003).
42. S.J. Gregg, A simple method for comparing the shapes of closely related adsorption isotherms, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 97, 699-700, 1975.
43. C. Pesquera, F. González, J. Benito, C. Blanco, S. Mendioroz, J. Pajares, Passivation of a Montmorillonite by the Silica created in Acid Activation, *J. Mater. Chem.*, 2 [9] 907-911 (1992).
44. M.A. Vicente, J. de D. López, M.A. Bañares, Influence of the Free Silica generated during Acid Activation of a Sepiolite on the Adsorbent and Textural Properties of the Resulting Solids, *J. Mater. Chem.*, 5 [1] 127-132 (1995).

Recibido: 24/06/08
Aceptado:16/03/09

