

# Estudio Micromorfológico de la Sepiolita de Grant County (New Mexico, EEUU)

/ JUAN MORALES SÁNCHEZ-MIGALLÓN (1, \*), MERCEDES SUÁREZ BARRIOS (2), EMILIA GARCÍA ROMERO (1), NURIA SANCHEZ-PASTOR (3)

(1) Departamento de Cristalografía y Mineralogía. Universidad Complutense de Madrid. 28040, Madrid (España)

(2) Área de Cristalografía y Mineralogía. Departamento de Geología. Universidad de Salamanca. 37008, Salamanca (España)

(3) Department für Geo und Umweltwissenschaften, Ludwig-Maximilians-Universität. 80333, Munich (Alemania)

## INTRODUCCIÓN.

La sepiolita junto con la palygorskita forma el grupo de los minerales fibrosos de la arcilla debido a su morfología que, a su vez, responde a sus características estructurales, ya que ambos minerales están formados por *listones* TOT que dan lugar a canales paralelos a la fibra. Las fibras de estos minerales son micrométricas de longitud y nanométricas de sección apareciendo frecuentemente agrupadas, de manera que es difícil precisar cuál es el tamaño de los cristales individuales.

El tamaño y disposición de las fibras influye en una de sus propiedades físicoquímicas de mayor importancia industrial: la superficie específica. Por ello es especialmente importante conocer la morfología de la partícula, ya que la rugosidad de la superficie de la fibra contribuirá al incremento de la superficie externa.

Por otra parte, es bien sabido que el tratamiento térmico activa las propiedades de superficie en relación, probablemente, con la modificación estructural producida al transformarse la sepiolita en la fase semianhídrica tras el proceso denominado "folding" (Preisinger, 1959; Post et al., 2007). El objetivo de este trabajo es realizar un estudio micromorfológico de detalle de una sepiolita pura antes y después del tratamiento térmico que da lugar al folding de la estructura.

## MATERIALES Y MÉTODOS.

Para este trabajo se seleccionó una sepiolita de tamaño intermedio y porosidad abierta. Se estudió la sepiolita de Grant County, New México (EEUU), suministrada por la empresa Mineralogical Research. La pureza de la muestra y su modificación tras el tratamiento térmico se comprobó

mediante DRX utilizando un equipo SIEMENS D-500. La muestra pulverizada en mortero manual de ágata se estudió antes y después de un tratamiento térmico a 350 °C y 450°C durante 4 h.

Para estudiar la influencia de la temperatura en la estructura de la sepiolita se realizó el estudio térmico (ATD-TG) en el CAI de Geología de la Universidad Complutense de Madrid.

La caracterización morfológica de las partículas, así como las relaciones texturales entre las fibras fue establecida mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y de Transmisión (TEM). Con MEB se examinaron siempre fracturas frescas de las muestras, metalizadas con oro, con un equipo JEOL JSM 6400, operando a 20 kV y equipado con un sistema Link System de energía dispersiva de Rayos-X para el microanálisis (EDX). Las observaciones de TEM se realizaron depositando una gota de una suspensión diluida de la muestra sobre una rejilla cubierta con collodion, con un microscopio JEOL 2000 FX con un voltaje de aceleración de 200 kV. El microscopio incorpora un sistema de energías dispersivas de rayos-X OXFORD ISIS (con 136 eV de resolución a 5.39 keV). Las observaciones realizadas con Microscopio de Fuerza Atómica (AFM), se hicieron con un modelo Digital Instruments Nanoscope III Multimode. Se trabajó en modo contacto con puntas de nitruro de silicio con radio nominal de curvatura de 20 nm.

El estudio microtextural se completó mediante la realización de las isoterms de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> en un equipo Micromeritics ASAP 2010, desgasificando la muestras en el propio aparato hasta una presión residual de 3 µm de Hg.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Como se ha dicho anteriormente se trata de sepiolita de gran pureza (fig.1) ya que en el difractograma de roca total de la muestra sólo se identifican las reflexiones correspondientes a la sepiolita. Mediante SEM se observan fibras de longitudes micrométricas agrupadas en haces de fibras paralelas, dado lugar a porosidad abierta (fig.2). Se trata de una sepiolita de fibras largas, planas y rectas. Aunque la longitud máxima que alcanzan las fibras es difícil de precisar por encontrarse intercrecidas y superpuestas, se puede afirmar que superan ampliamente las 10 micras en la mayor parte de los casos. Lo más característico de esta muestra es la tendencia de las unidades de menor tamaño a unirse dando lugar a fibras planas, semejantes a cintas.

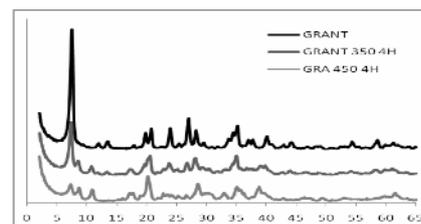


fig 1. Difractogramas de RX de polvo de la muestra natural y calentada.

El ancho medio de las fibras planas visibles con SEM es de 0,1 µm, si bien en algunos casos alcanzan mayores anchuras. Dichas fibras, están constituidas por la unión de otras fibras paralelas, de menor tamaño, unidas en continuidad lateral hasta originar las cintas. El ancho de las unidades más pequeñas que ha podido medirse es de ~0.02 µm. También es de destacar la acusada rigidez de las fibras, las cuales son característicamente rectas, a diferencia de otras sepiolitas en las que los haces de fibras se presentan curvados.

**palabras clave:** Sepiolita, Micromorfología, SEM, TEM, AFM.

**key words:** Sepiolite, Micromorphology, SEM, TEM, AFM.

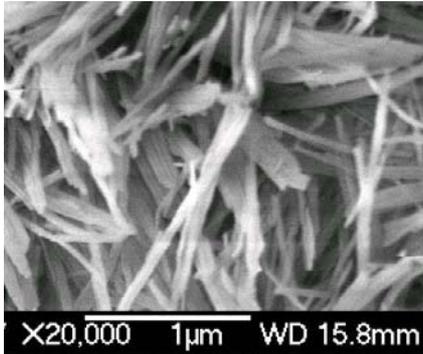


fig 2. Microfotografía SEM. Se puede observar la morfología fibrosa y semejante a cintas, así como la porosidad abierta.

El tamaño de las fibras observadas con TEM depende, en gran medida, de la preparación, ya que la muestra ha de ser molida y dispersada con ultrasonidos para obtener partículas transparentes al haz de electrones. No obstante, también con esta técnica se ha podido observar la rigidez de las fibras (ausencia de curvatura), así como constatar que la anchura de las unidades más pequeñas observables, que generan las fibras de mayor tamaño, es de  $\sim 0.02 \mu\text{m}$ .

La fórmula estructural obtenida a partir de análisis puntuales TEM es la de una sepiolita con muy pocas sustituciones isomórficas en la capa octaédrica, donde aparecen pequeñas proporciones de Al y Fe sustituyendo al Mg:  $\text{Si}_{12,00} \text{O}_{30}(\text{Al}_{0,09} \text{Fe}^{3+}_{0,05} \text{Mg}_{7,58}) (\text{OH})_4 \text{Ca}_{0,07} \text{K}_{0,02} \text{Na}_{0,15} (\text{OH}_2)_4 8\text{H}_2\text{O}$ .

Se ha realizado un estudio mediante AFM que ha permitido realizar estas medidas transversales de los cristales obteniendo datos del ancho y alto de las fibras.

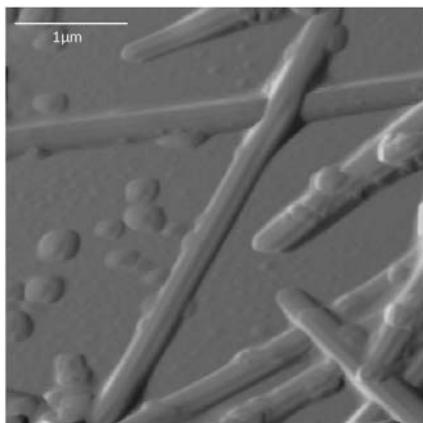


fig 3. Imagen AFM de la sepiolita en la que se pueden apreciar escalones longitudinales.

Tanto por la morfología de la superficie (fig. 3) como a través de los perfiles

transversales realizados (fig.4) se ha podido observar la presencia de escalones longitudinales en los cristales, así como realizar la estadística de estos dos parámetros: anchura y altura, que varían entre 100 – 300 nm y 5 - 45 nm respectivamente, siendo las medias de 135 nm de anchura y 10 nm de altura. Estos datos están de acuerdo con las medidas y observaciones realizadas mediante SEM, confirmando la morfología tabular, en cintas, de esta sepiolita.

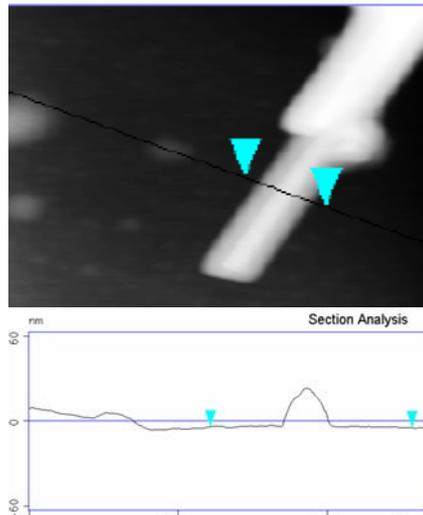


fig 4. Imagen de reflexión obtenida mediante AFM y perfil correspondiente.

Así, el tratamiento térmico se realizó inicialmente a  $350^\circ\text{C}$ , temperatura a la cual, según la bibliografía, la sepiolita pierde la mitad del agua coordinada produciéndose el *folding* de la estructura. Sin embargo, como puede comprobarse en la figura 1, esta temperatura no es suficiente para producir la transformación completa del mineral, por lo que se calentó a  $450^\circ\text{C}$ , temperatura a la cual aún resiste parte de la sepiolita.

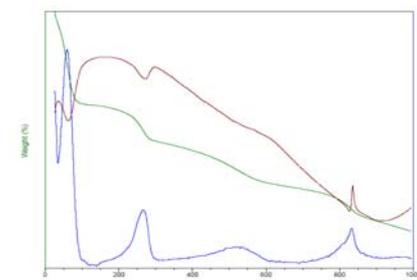


fig 5. Termogramas de la muestra natural. ATD (rojo), ATG (verde) y DTG (azul).

Esto está de acuerdo con el estudio térmico realizado que indica que el *folding* es un proceso gradual en un intervalo de temperaturas ya que, como

se puede observar en los termogramas (fig. 5), entre 300 y  $500^\circ\text{C}$  se produce una deshidratación gradual de la muestra, que pierde el 3,06% de su peso inicial en este intervalo.

El estudio mediante AFM de la muestra calentada parece indicar que el giro de las unidades estructurales del mineral por el *folding* tiene un reflejo en la morfología de las fibras de sepiolita. Si bien, como es lógico, se observan fibras de igual longitud y aspecto (rigidez y presencia de escalones longitudinales) hay una diferencia en el valor medio de la anchura de las fibras, que es ligeramente superior en la muestra calentada (fig. 6). Esto no debe interpretarse como que la fibra es literalmente más ancha, ya que hay que considerar otros factores como el efecto de "sombra" que producen los ángulos agudos de la superficie de la fibra, pero evidentemente indican una modificación superficial. Esta modificación está de acuerdo con los datos obtenidos mediante estudio de la superficie específica que revela una modificación de la superficie externa que pasa de 73 a  $83 \text{ m}^2/\text{g}$  mientras que la microporosidad permanece constante.

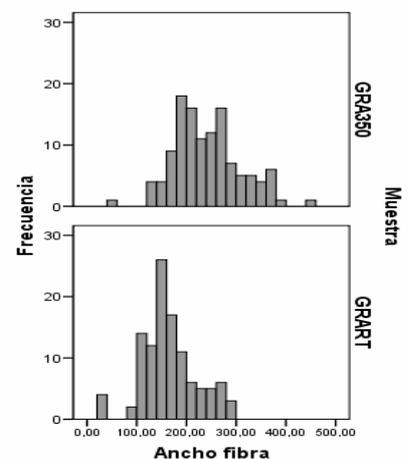


fig 6. Histogramas de medida de anchura de fibras (en nm) para la muestra natural y calentada a  $350^\circ\text{C}$ .

## AGRADECIMIENTOS.

Este trabajo ha sido financiado con el proyecto CGL2006-09843.

## REFERENCIAS.

- Post, J.E., Bish, D.L., Heaney, P.J. (2007): Synchrotron powder X-Ray diffraction study of the structure and dehydration behavior of sepiolite. *Am. Miner.* **92**, 91-97.
- Preisinger (1959): A reflected light investigation of ilvaite. *Miner. Petrol.*, **27**, 225-230.