

Análisis microestructural comparativo (difracción de rayos X y FESEM) en sepiolita

J. BASTIDA¹, P. PARDO¹, M. KOJDECKI² Y P. RAMO³.

¹ Departamento de Geología. Universidad de Valencia. 46100 Burjasot, Valencia (España)

² Instytut Matematyki i Kryptologii, Wojskowa Akademia Techniczna, 00-908 Warszawa, Poland.

³ Departamento de Ingeniería y Ciencia de los Computadores. Universitat Jaume I. 12071 Castellón de la Plana (España)

Se practica el análisis microestructural por DRX (métodos de Warren- Averbach y de la función de Voigt) para diferentes direcciones en una sepiolita de referencia sometida a molienda en molino de giro excéntrico de alta energía. El segundo método se muestra más adecuado para el estudio de sepiolita, dadas las características de su difractograma y pone de manifiesto eficazmente las pautas generales de disminución de tamaño de cristalito y de aumento de distorsiones de red durante el proceso. La realización de una modelización morfológica previa permite la identificación de formas cristalinas en imágenes de FESEM, así como el encuadre de los datos de DRX, en la observación microscópica. Los tamaños aparentes de cristalito medidos para direcciones relacionadas con caras prismáticas y pinacoidales de morfología prevalente son consistentes con las mediciones efectuadas en FESEM, cuyos intervalos de anchuras medidas en caras rectangulares incluyen los intervalos de valores de tamaños medidos por DRX para las direcciones de difracción [110] y [010]. La sepiolita procesada se presenta como agregados de cristales en forma de cinta cuyas caras prismáticas y pinacoidales presentan elongación paralela a la dirección [001] y cada uno de los cuales consta de varios cristalitos. Los decrecimientos de tamaño de cristalito apreciados por DRX pueden considerarse conformes con las observaciones micromorfológicas en FESEM así como con la evolución de la superficie específica.

Palabras clave: Microestructura, difracción de rayos X, tamaño de cristalito, FESEM, sepiolita

Comparative microstructural analysis (XRD and FESEM) of sepiolite

Microstructural size characteristics of a reference sepiolite during grinding in a vibratory cup mill have been studied through X-ray diffraction (XRD) line broadening analysis, with Warren- Averbach and Voigt function method in different diffraction directions and through field emission electron microscope (FESEM) images and surface area measurements. The second XRD method seems to be more useful for sepiolite analysis because of the difficulty of the Warren – Averbach to be used; it provides the general trends for crystallite size and strain evolution along the comminution by vibrating dry- milling of sepiolite. A previous morphological modelling allows the interpretation of FESEM images. The apparent crystallite sizes determined via the X- Ray diffraction are in agreement with measurements of widths of the prevalent pinacoidal and prismatic prevalent faces (of {110}y {010} forms) on FESEM images. The found ranges for FESEM width values in rectangular shaped faces includes the XRD crystallite sizes found for [110] and [010] directions of diffraction. So the observed decreasing of XRD crystallite size through comminution is in agreement with FESEM micromorphological and surface area measurements.

Keywords: Microstructure, X Ray Diffraction, crystallite size, FESEM, sepiolite

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETO

La sepiolita es un filossilicato fibroso (1) que, como consecuencia de su estructura laminar porosa y de su especial micromorfología, tiene unas especiales propiedades de sorción, reológicas y catalíticas (2), que posibilitan una gran variedad de aplicaciones, entre las que se cuentan, aunque minoritarias, las cerámicas (3), y van adquiriendo desarrollo creciente las ambientales (4).

En algunos trabajos acerca de sepiolita (5)(6), se pueden encontrar referencias a su "cristalinidad". La bibliografía existente sobre el procesamiento de este mineral incluye mucha información sobre la evolución de sus características microestructurales (micromorfología, tamaño y distribución

de partícula, porosidad, superficie específica) pero ningún trabajo, salvo el de Cornejo y Hermosín (7), incluye datos del estudio de la microestructura por difracción de rayos X (tamaño de cristalito y distorsiones de red). Más recientemente, se han aplicado procedimientos avanzados de análisis microestructural por difracción de rayos X (AMDRX) a sepiolita (8). Es, por ello, útil mostrar resultados obtenidos con métodos de uso habitual en AMDRX, en la molienda de la sepiolita de referencia considerada en (8) y analizar también la evolución micromorfológica en microscopía electrónica de emisión campo (FESEM).

Recientes trabajos (9)(10) han puesto de manifiesto la utilidad de la aplicación de métodos simplificados de análisis microestructural por difracción de rayos X (AMDRX) de caolinita a la investigación de sus aplicaciones tecnológicas. Dada la aludida variedad de aplicaciones de sepiolita, ampliamente desarrolladas en España, que es el primer productor mundial de dicho mineral industrial (11), su estudio mediante AMDRX puede ser una aportación novedosa y útil.

El objetivo de este trabajo es presentar datos de variación de tamaño de cristalito de una sepiolita de referencia (12), en un proceso de molienda utilizando métodos de difracción de rayos X, como el simplificado de la función Voigt (13)(14) y el de Warren-Averbach (15) y analizar dichos datos tomando en consideración resultados experimentales de otras técnicas (determinación de superficie específica y microscopía electrónica de barrido), con especial atención al estudio micromorfológico en microscopía.

2. MATERIALES Y PREPARACIÓN

El material estudiado es la muestra de referencia "Sep. Nev-1, cuyo yacimiento fue descrito por Post (12), procedente del "Source Clays Repository" (Clay Minerals Society, Purdue University, 915 West State Street, West Lafayette, IN 47907-2054). En la URL : <http://www.agry.purdue.edu/cjohnston/sourceclays/chem.htm> puede hallarse la información que sigue sobre datos composicionales:

Composición química (%): SiO₂: 54.0 Al₂O₃: 0.5, TiO₂: <.001, Fe₂O₃: 0.81, FeO: <.01, MnO: 0.11, MgO: 23.3, CaO: 1.25, Na₂O: 2.1, K₂O: 0.15, P₂O₅: 0.02, LOI: 19.2.

Fórmula Química: (Ca_{0.2} Na_{0.6} K_{0.03})[Mg_{5.81} Al_{0.09} Mn_{0.01} Fe III_{0.09}][Si_{8.00}O₂₀(OH)₄; carga octaédrica: +0.18, carga tetraédrica: 0.0, carga interlamina: +0.18, carga neta: +1.03; Si extra: 0.02; vacantes de Mg: 0.65.

El material de referencia fue sometido a una selección manual bajo lupa utilizando una cuchilla, eliminando las escasas impurezas presentes (granos de cuarzo). Posteriormente se procedió a procesos de molienda de distinta duración, utilizando un molino Fritsch Pulverisette 9, con elementos (disco y anillo) de ágata trabajando a 1500 rpm.

3. MÉTODOS

Difracción de rayos X.

Se empleó un equipo Philips XPERT (PW3020), con ánodo de Cu y monocromador secundario de grafito, trabajando a 40 kV y 50 mA, y con rotación de portamuestras. Óptica primaria con sóller de 0.04 rad, rendija de divergencia de 1° y máscara de haz de 15 mm. Óptica secundaria con rendija anti-scatter de 1°, rendija de recepción de 0.10 mm y sóller de 0.04°.

Los registros se efectuaron a pasos de 0.02° y a 1 s. de tiempo de conteo para la identificación general, y con el mismo paso y tiempo de conteo variable (en función de la intensidad del pico) para los distintos picos seleccionados para el análisis microestructural (en concreto 4 s para el pico 110 y 16 s para el resto).

Para el tratamiento de datos, tras la adecuada conversión de formatos, se utilizaron programas del paquete Diffrac-Plus (de Bruker AX Systems), incluyendo el "Search/Match" de identificación, utilizado con la base de datos PDF-2 (ICDD, 2002) (16). Para la identificación de la sepiolita se aplicó el

procedimiento general para determinación de filosilicatos (17) con datos de difracción de polvo desorientado y de agregados orientados.

Microscopía Electrónica.

Las observaciones se realizaron en un microscopio electrónico de emisión de campo "Hitachi 4100", operando a 35 kV. Las imágenes se capturaron con el programa EMIP, suministrado por Hitachi.

Las muestras de sepiolita se prepararon dejando caer una gota de suspensión acuosa de la muestra sobre una lámina de metal. Una vez seca la gota, la lámina se pega en el porta del microscopio, para aplicarle el recubrimiento de Au-Pd utilizando un equipo Biorad RC500.

Superficie específica.

La determinación de las isoterms de absorción de N₂ se realizó en un equipo Micromeritics ASAP 2010. Las muestras se desgasificaron durante 15 h a 150 °C y a 10⁻⁶ torr antes de las medidas. La superficie específica se determinó empleando el método BET (18).

Modelización morfológica previa.

Se ha practicado un estudio morfológico preliminar al efecto de identificar las formas cristalinas de mayor presencia morfológica, con el fin de seleccionar los picos que se incluirán en el análisis microestructural por difracción de rayos X y adicionalmente, comparar los resultados de dicho análisis con las observaciones micromorfológicas en microscopía

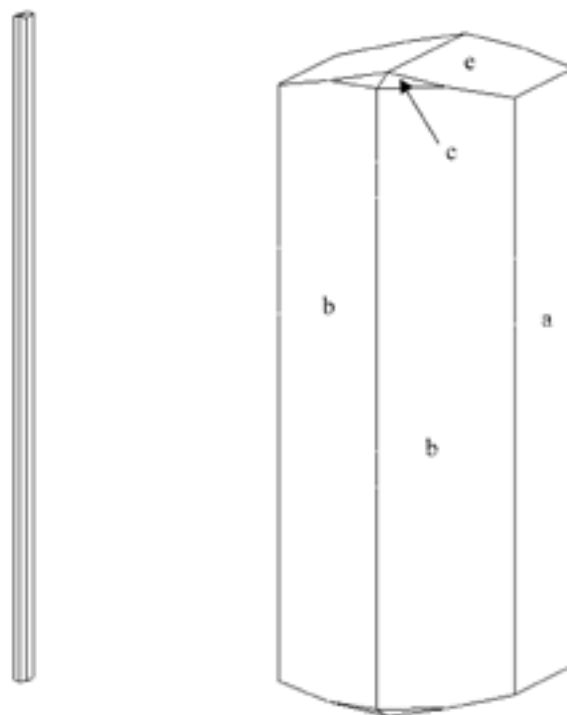


Fig. 1- El programa Shape produce formas compuestas, como las mostradas, con mayor o menor elongación paralelamente al eje Z, y con neto predominio de pinacoide {010}(cara a, en la figura de la derecha) y prisma {110} (caras vistas b, de la figura de la derecha); estando también presente el prisma {011} (una de sus caras indicada como e) y, eventualmente, con menor desarrollo, la bipirámide {111} (marca c, en una de sus caras). Esta última no está presente en la forma compuesta, con aspecto de cinta, de la izquierda

electrónica. Para ello se ha utilizado el programa Shape v.7.0, de Shape Software (19) tomando en consideración el grupo espacial y los parámetros de sepiolita (20). Una forma $\{hkl\}$, de acuerdo con la ley de Donnay y Harker, alcanza expresión morfológica si el valor de la distancia central D_{hkl} (relacionado con el espaciado d_{hkl} y con la velocidad de crecimiento de la cara) es suficientemente bajo. La figura 1 muestra dos ejemplos de combinaciones de formas simples de mayor presencia ($\{110\}$, $\{010\}$ y $\{011\}$) para diferentes tipos de función hipotética relacionando distancia central y espaciado reticular. Para muy variadas funciones hipotéticas, aparecen las tres formas aludidas, pudiendo aparecer otras formas acompañantes, de menor presencia, lo cual permite interpretar las micromorfologías reconocibles en imágenes obtenidas en microscopía electrónica. Es destacable que las formas más probables son paralelas a $[001]$ y que las caras (001) con distancias centrales pequeñas no logran representación morfológica; las caras limitantes de prismas y pinacoides paralelas a 001 muestran poco desarrollo, siendo las formas prevalecientes, $\{110\}$ y $\{010\}$.

Evaluación microestructural de los registros de difracción de rayos X.

Para el análisis microestructural se utilizaron dos métodos diferentes: el de la función de Voigt (13) (14), que utiliza una única reflexión, practicado según (21) y el de Warren-Averbach (15), utilizando dos reflexiones múltiples de una misma dirección de difracción, empleando el programa Wincrysize (de Bruker AXS- Socabim). Se seleccionaron picos de intensidades relativamente elevadas, indexados inequívocamente, sin excesivo solapamiento (para evitar problemas con el ajuste del perfil) y correspondientes a los planos de mayor importancia morfológica (para poder interpretar los resultados obtenidos comparándolos con la apariencia morfológica de las micrografías). Se seleccionaron pues los picos experimentales 110, 130, 150, 060, 131, 330, 260 y 0 12 0, que fueron ajustados a funciones utilizando el programa Profile (Bruker AXS-Socabim) y se obtuvieron perfiles instrumentales, a partir de los registrados con polvo del patrón de referencia de LaB_6 (NIST SRM640a). Los procedimientos empleados se describen con detalle en otro trabajo más centrado en los métodos de tratamiento de los perfiles (22), cuyos resultados están, en líneas generales, de acuerdo con los obtenidos mediante un método más avanzado, ya aludido (8), que incluye la modelización directa de tamaño, forma de cristalito y deformaciones de red.

Del análisis microestructural en las direcciones $[010]$ y $[110]$ se obtienen resultados relevantes para la comparación con la morfología. La selección de picos para el análisis se realizará considerando el método empleado (usando un solo pico o reflexiones múltiples), las intensidades (se precisan tiempos de conteo mayores para los picos de intensidades más bajas) y el solapamiento de los picos indexados.

4. RESULTADOS

En el difractograma de polvo de la muestra, únicamente se identificó sepiolita utilizando el arriba aludido programa de búsqueda "Search/Match", cuyos algoritmos, estrategias de búsqueda e índices de acuerdo entre fichas y difractograma fueron descritos en (23). Los dos primeros resultados de búsqueda en el intervalo 2-72 ($^{\circ} 2\theta$), corresponden a las fichas

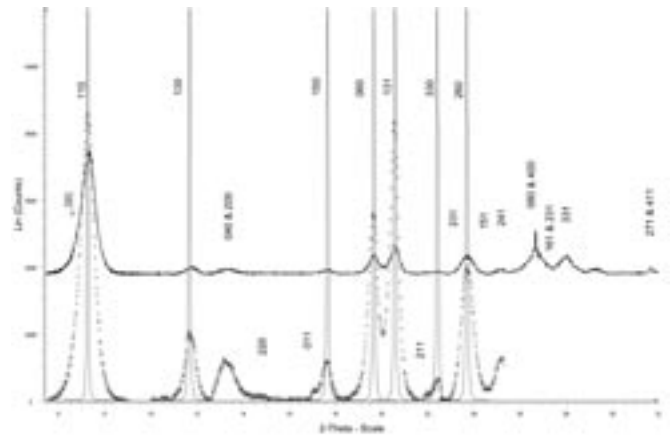


Fig. 2- Arriba: parte del difractograma de polvo de la muestra N3 utilizado para la identificación (se incluyen los índices de Miller de algunas reflexiones solapantes a las que se alude en el texto. Abajo: picos experimentales utilizados para el análisis microestructural (en este caso, de la muestra N3).

75-1597 y 26-1226, presentando respectivamente 2 y 0 líneas no ajustadas e índices de acuerdo de 0.15 y 0.78 (a menor valor, mejor acuerdo; el programa pondera la bondad de ajuste y produce una lista de fichas, encabezada por las dos indicadas, en el orden citado).

La figura 2 (arriba) muestra una parte del registro de difracción de rayos X empleado para la identificación. De acuerdo con la aproximación microestructural realizada, las líneas seleccionadas como más relevantes para el análisis son las $hk0$ y $0k0$. Se consideraron también reflexiones adicionales de intensidad relativamente elevada, con indexación inequívoca y sin solapamiento. El conjunto seleccionado comprende: 110, 130, 150, 060, 131, 330 y 260. La parte inferior de la misma figura muestra, como ejemplo, los registros obtenidos de la muestra N3, para efectuar el estudio microestructural.

Al no darse solapamientos excesivos en los picos seleccionados (110, 130, 150, 060, 330 y 260) con otros picos, se pueden obtener buenos ajustes de cada perfil. Los picos $h00$ no fueron seleccionados, pues además de presentar fuertes solapamientos (por picos en la misma posición, como por ejemplo 200 con 040) corresponden a formas sin presencia morfológica (como se ha visto en la modelización morfológica).

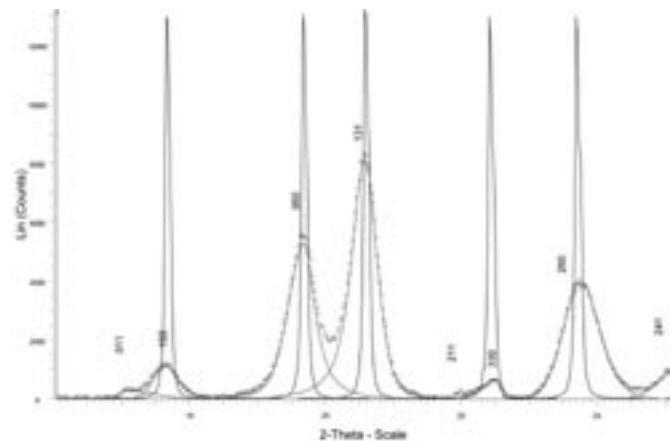


Fig. 3- Detalle de la parte del registro de parte inferior de la figura 2, mostrando los perfiles experimentales (cruces) ajustados (línea continua), y los picos instrumentales (más estrechos, en línea continua, correspondientes a STD de la tabla 3).

TABLA I. DATOS DE DIFRACCIÓN Y PARÁMETROS MICROESTRUCTURALES (MÉTODO DE LA FUNCIÓN DE VOIGT) PARA LOS PICOS ESTUDIADOS EN LAS DIFERENTES MUESTRAS. TR = "THEORETICAL RELIABILITY" = $100[\sum I_{OBS} / \sum I_{OBS}^2]^{1/2}$. R_{WP} = "RELIABILITY OF PROFILE FITTING" = $100[W(I_{OBS} - I_{CALC})^2 / \sum W I_{OBS}^2]^{1/2}$; TAL QUE $W = 1/[I_{OBS}^2]$. θ = ÁNGULO DE BRAGG (°). N = AREA NORMALIZADA. H = ALTURA DEL PICO (CPS). FWHM = ANCHURA A MEDIA ALTURA DEL PICO (°, 2 θ). $\langle D_v \rangle$ = TAMAÑO DE CRISTALITO (Å). E = PARÁMETRO DE DISTORSIÓN (EN TANTO POR UNO)

hkl	REF	TR	R_{WP}	2 θ	N	H	FWHM	$\langle D_v \rangle$	e
110	STD	1.39	0.88	7.356	464	6274	0.052		
	N3	1.41	1.58	7.250	5971	5887	0.720	120	0.02814
	N6	1.41	1.58	7.314	5848	5424	0.743	104	0.02468
	N12	1.57	1.83	7.290	4343	4048	0.812	104	0.02805
	N24	1.78	1.66	7.294	3563	2884	0.872	96	0.03303
	N36	1.91	1.96	7.260	2804	2063	0.964	88	0.03752
	N48	2.04	2.03	7.313	2557	1616	1.065	65	0.02982
130	N60	2.59	2.70	7.378	1053	450	1.519	40	0.02495
	STD	1.17	0.91	11.867	737	9734	0.052		
	N3	1.97	2.44	11.685	832	1336	0.539	833	0.02159
	N6	2.05	2.23	11.800	704	1080	0.536	417	0.01939
	N12	2.15	2.38	11.780	644	871	0.618	411	0.02311
	N24	1.92	2.84	11.872	673	907	0.625	444	0.02351
	N36	4.50	15.10	11.681	475	608	0.646	347	0.02387
150	N48	5.95	21.40	11.766	329	326	0.699	114	0.01485
	STD	1.03	1.43	17.766	1083	13790	0.056		
	N3	1.17	2.08	17.624	412	784	0.449	857	0.01159
	N6	2.25	2.11	17.690	276	528	0.403	357	0.00837
	N12	2.39	2.27	17.679	295	547	0.409	317	0.00814
	N24	2.42	2.41	17.697	226	358	0.497	318	0.01087
	N36	2.10	2.18	17.676	178	257	0.548	292	0.01215
060	STD	1.00	1.40	19.506	1189	14973	0.057		
	N3	1.46	1.39	19.662	2258	3583	0.463	232	0.00751
	N6	1.48	2.18	19.707	1993	2714	0.508	161	0.00631
	N12	1.49	1.91	19.674	1963	2628	0.521	162	0.00680
	N24	1.61	1.69	19.664	1473	1846	0.549	145	0.00662
	N36	1.50	1.87	19.630	1391	1739	0.547	142	0.00635
	N48	1.55	1.68	19.630	1727	1700	0.740	132	0.01172
131	N60	1.76	1.89	19.576	627	593	0.774	128	0.01251
	STD	0.98	1.35	20.586	1257	15734	0.057		
	N3	1.48	1.42	20.559	3411	5570	0.445	231	0.00664
	N6	1.49	1.91	20.620	2544	3882	0.476	214	0.00707
	N12	1.468	1.82	30.593	3235	4547	0.489	168	0.00371
	N24	2.39	2.27	20.603	2516	3369	0.525	166	0.00681
	N36	1.49	1.52	20.560	2039	2853	0.560	144	0.01041
330	N48	1.53	1.52	20.553	2322	2320	0.710	124	0.00966
	N60	1.17	2.08	20.657	1017	774	1.001	118	0.01729
	STD	0.98	1.35	22.586	1369	17136	0.057		
	N3	1.94	1.86	22.518	470	967	0.336	260	0.00359
	N6	1.98	1.87	22.476	568	948	0.415	205	0.00451
	N12	1.87	1.75	22.600	396	642	0.426	197	0.00457
	N24	1.70	1.53	22.500	295	477	0.427	197	0.00460
260	N36	1.59	0.24	22.432	140	286	0.338	257	0.00362
	STD	0.98	1.35	23.600	1434	17950	0.057		
	N3	1.78	4.19	23.700	1044	1155	0.626	130	0.00648
	N6	1.78	4.26	23.706	1047	1177	0.615	132	0.00634
	N12	1.87	3.34	23.791	894	928	0.667	121	0.00690
	N24	1.885	2.908	23.677	714	717	0.689	117	0.00712
	N36	1.914	2.262	23.670	526	494	0.737	109	0.00767
N48	1.914	1.846	23.643	408	370	0.764	104	0.007915	

Los picos 0k0 se encuentran solapados a excepción del 060.

Las reflexiones 110 y 330, así como las 130 y 260, no presentan solapamiento de picos cercanos y, por tanto, pueden ser utilizados para el análisis de doble línea con el método de Warren-Averbach. Estos mismos perfiles, junto con los 150 y 131, se estudian también por el método simplificado de la función de Voigt. En la figura 3 se han superpuesto los perfiles ajustados a los picos experimentales y se muestra con mayor detalle los picos de menor intensidad (150 y 330).

La Tabla I muestra parámetros de los perfiles (anchuras a media altura - FWHM - y alturas de pico) ajustados para los picos considerados y los valores de los parámetros microestructurales calculados empleando el método de la función de Voigt. Los valores de FWHM para cada pico aumentan con el tiempo de molienda (se pueden observar cuatro anomalías; en la muestra N6 para 130, 330 y 150 y en la N36 para 330, y sólo en los últimos dos casos, el incremento supera el 5 %). Los picos 110, para muestras con diferentes tiempos de molienda, se recogen en la figura 4.

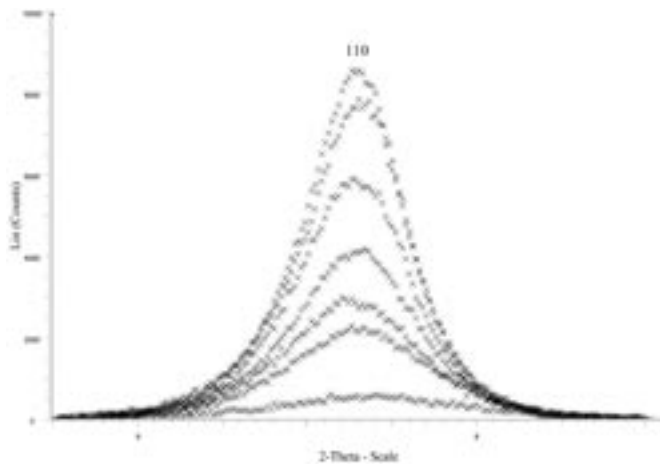


Fig. 4- Pico 110 en las diferentes muestras analizadas (desde N3, encima, hasta N60, debajo).

TABLE II. TAMAÑOS DE CRISTALITO OBTENIDOS POR EL MÉTODO DE WARREN AVERBACH. AV L = LONGITUD DE COLUMNA PROMEDIO (EN LA DIRECCIÓN INDICADA) EN NM. MRF L= MÁXIMO DE FRECUENCIA RELATIVA DE LONGITUDES DE COLUMNAS (EN LA DIRECCIÓN INDICADA) EN NM. DIF =DIFERENCIA CON LA MUESTRA PRECEDENTE. - = SIN RESULTADOS. SMRF= DEFORMACIÓN PARA LA LONGITUD DE LA COLUMNA DE MÁXIMA FRECUENCIA RELATIVA .

Sample	Dif Av L %	Av L _[110]	Mrf L _[110]	Dif Mrf L %	SMRF
N3	-	8.6	6.6	-	-
N6	0.09	9.4	7.7	0.14	0.0054
N12	-0.49	6.3	4.3	-0.79	0.0000
N24	0.10	7.0	7.0	0.39	0.0000
	Dif Av L %	Av L _[130]	Mrf L _[130]	Dif Mrf L %	
N3	-	6.8	3.0	-	0.0046
N6	0.17	8.2	3.6	0.17	0.0079
N12	-0.28	6.4	2.9	-0.24	0.0051
N24	-0.42	4.5	2.5	-0.16	0.0000
N36	0.04	4.7	2.4	-0.04	0.0000
N48	-0.09	4.3	2.3	-0.04	0.0000

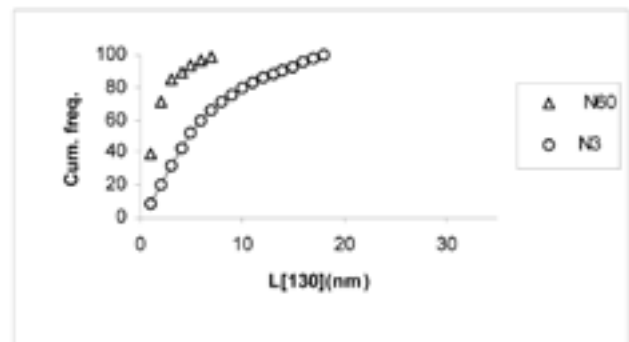
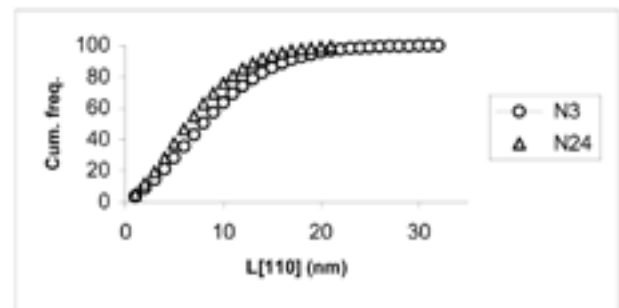


Fig. 5- Evolución de las distribuciones de tamaños de cristalito obtenidas por el método Warren - Averbach para las direcciones de difracción [110] y [130].

La tabla II muestra los parámetros microestructurales obtenidos con el método de Warren-Averbach (no se obtuvieron resultados para [130] en N60 y para [110] en N48 y N60 debido a la desaparición de los picos). La figura 5 muestra la evolución de las distribuciones de frecuencia acumulada de tamaño de cristalito para las dos direcciones estudiadas por este método (se representan sólo la distribución de la muestra N3 y de la de mayor tiempo de molienda). El desplazamiento de las curvas acumuladas para [110] es muy pequeño, y bastante claro para [130]. Los valores de la longitud de columna media también se muestran en las gráficas de la figura 6.

La evolución del tamaño de cristalito aparente (<Dv>) obtenido por el método de la función de Voigt también se muestra en las figuras 6 y 7. Los valores de <Dv> son mayores que los correspondientes valores de longitud media de columna (L) obtenida con el método de Warren-Averbach. Los valores de <Dv> para las direcciones de difracción 130 y 150 están en desacuerdo geométrico (deberían ser menores en un cristalito de forma {010} o {110}, para la dirección de difracción 130). La correlación hallada entre L y <Dv> es bastante buena para 260 y peor para 130.

Dado que el método Warren- Averbach muestra la presencia de distorsión de red en dos direcciones, es plausible que también exista distorsión para otras direcciones, así el método de la función de Voigt permitirá obtener resultados para las diferentes direcciones consideradas.

Los tamaños aparentes de cristalito correspondientes a planos de mayor expresión morfológica (110 y 010) muestran variaciones apreciables aunque no rápidas con el tiempo de molienda. Considerando los datos de la Tabla 2, puede notarse el menor decrecimiento de <Dv>, en relación con el mayor

aumento de parámetro de deformación e de N3 a N60 para 060 y 130.

Las figuras 6 y 7 permiten reconocer pautas de decrecimiento de tamaño de cristalito $\langle Dv \rangle$, con el aumento del tiempo de molienda, hecho que se observa en el paso de 3 a 6 segundos, particularmente evidente para las reflexiones 060, 150 y 130. Las diferencias para las direcciones de difracción $\{hk0\}$ deben relacionarse con roturas correspondientes a canales de la estructura ocupados por agua que se disponen paralelamente a $[001]$, $\{010\}$ y $\{110\}$ de acuerdo con el modelo estructural de Brauner y Preisinger (20); especialmente para planos $1k0$, en los que aumenta el número de canales cortados, al aumentar k . El menor decrecimiento final de $\langle Dv \rangle$ para 060, puede interpretarse de la misma manera (mínimo número de direcciones de rotura de canales de agua disponibles en la dirección normal).

De acuerdo con la modelización morfológica realizada,

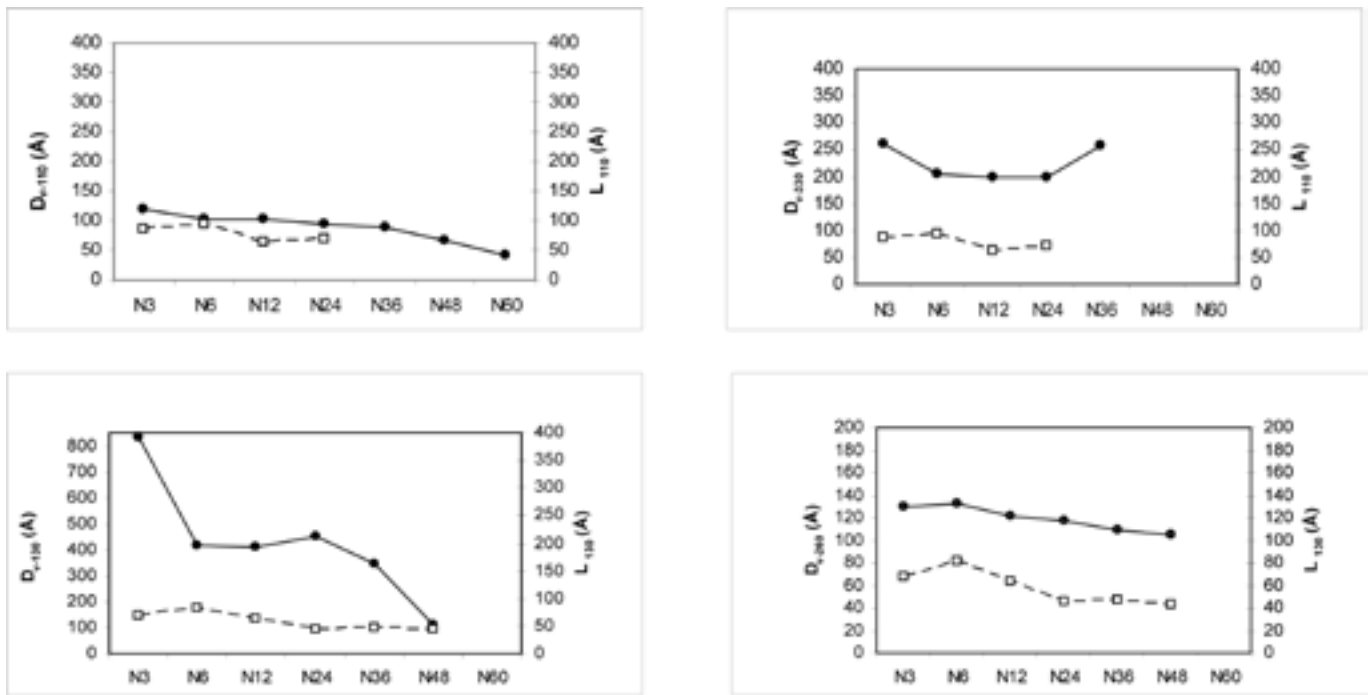


Fig. 6- Evolución de tamaños de cristalito (en Å) obtenidas con los picos 110, 330, 130 y 260. Círculos, para el tamaño de cristalito promedio por el método de la función de Voigt. Cuadrados para los valores de longitud de columna promedio correspondiente (L) del método Warren - Averbach.

las caras elongadas reconocidas en las imágenes de FESEM (Figura 8 a, b) deben corresponder a formas $\{010\}$ y $\{110\}$. Examinando numerosas imágenes en ambas muestras, N3 y N36, se aprecia una disminución clara del valor modal de la razón de alargamiento (cociente entre largo y ancho) de las caras rectangulares predominantes en las partículas reconocidas.

Las imágenes a y c de la Figura 8 muestran los cambios en la muestra con tiempo creciente de molienda. La muestra N3 consiste en un entramado de haces de cintas de sepiolita más o menos aisladas, mientras la N36 presenta cintas más cortas con aglomerados de partículas más finas resultantes de la rotura de cintas mayores, junto con alguna cinta mayor que subsiste sin fragmentar. Las cintas se han acortado sustancialmente, pasando de >2000 nm (en N3) a predominantemente <500 nm (en N36).

Se practicaron mediciones de caras rectangulares (317

casos) en imágenes de la muestra N3 para comparar con los datos de tamaño de cristalito según $[110]$ y $[010]$. Más del 90% de las medidas de dimensión menor de rectángulos están comprendidas en dos intervalos: de 12 a 25 nm (51.5%) y de 25 a 40 nm (41.4 %). Los valores de moda, media y desviación típica de la totalidad de las medidas son respectivamente: 19.65, 26.8 y 8.69 nm. Ambos intervalos de medidas pueden corresponder a las caras más probables, esto es, prismas $\{110\}$ y pinacoides $\{010\}$ y ambos intervalos están incluidos en el intervalo de espesores (15 – 100 nm) medidos mediante microscopía electrónica de transmisión por Martín Vivaldi y Robertson (24) en prismas $\{110\}$ de otra sepiolita.

Los mencionados intervalos (12 – 25) nm y (25 – 40) nm incluyen los valores $\langle Dv \rangle$ obtenidos por el método de la función de Voigt para las direcciones correspondientes: 12 para $[110]$ o 26 para $[330]$, y 23.2 para $[060]$ respectivamente.

El promedio de tamaño aparente (8.6 nm) calculado para la

dirección de difracción $[110]$ por el método de Warren-Averbach está cerca del primer intervalo. Entre los valores $\langle Dv \rangle$ del método de la función de Voigt y los valores de longitudes de columnas promedio L del método Warren - Averbach (que obtiene menores valores) se han encontrado buenas correlaciones. Dado que los tamaños aparentes de cristalito obtenidos por DRX en las aludidas direcciones de difracción correspondientes a caras prismáticas están próximos a las medidas de dimensiones menores de rectángulos efectuadas en microscopía electrónica, dichas dimensiones menores deben incluir pocos cristalitos. Por el contrario, teniendo en cuenta que las longitudes de los rectángulos, medidos en las cintas, son mucho mayores que los tamaños de cristalito obtenidos para la dirección 131 (23.1 nm por el método de la función de Voigt) puede concluirse que cada cinta consta de numerosos (en N3) o de varios (en N36) cristalitos dispuestos en fila según $[001]$. Estas observaciones están de acuerdo con el análisis de microestructura practicado en (8).

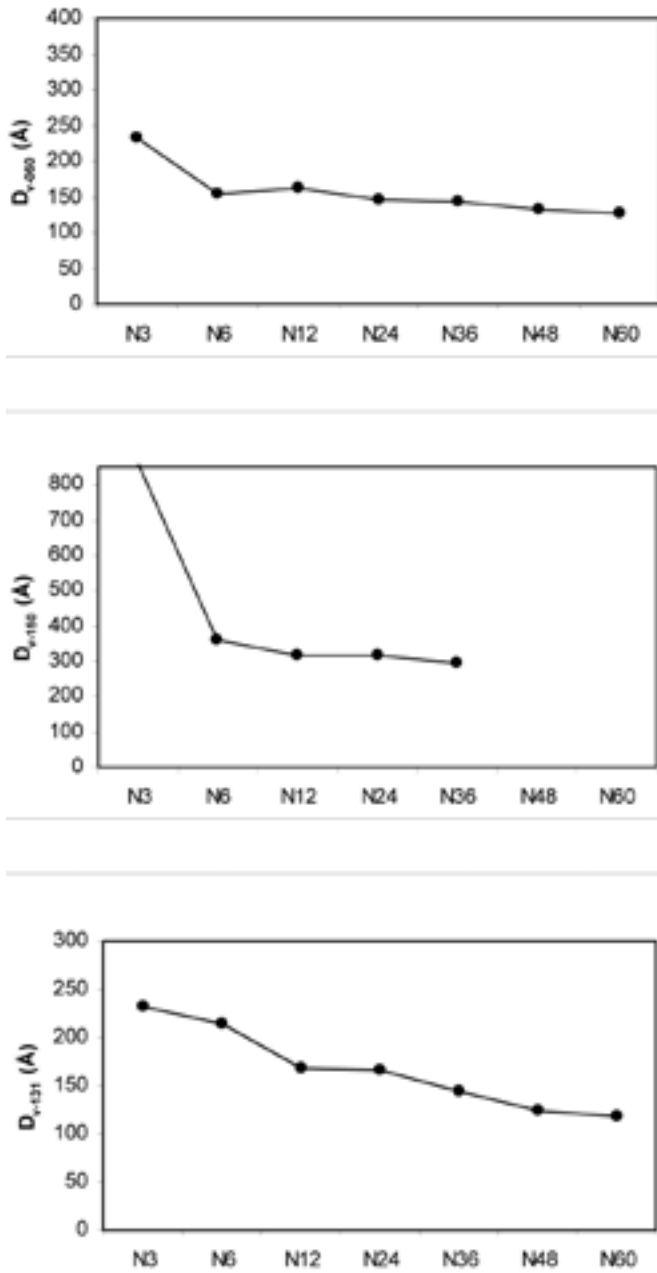


Fig. 7- Evolución de tamaño promedio de cristalito (en Å) obtenido con los picos 060, 150 y 131, para las diferentes muestras, utilizando el método de la función de Voigt.

La Tabla III muestra las superficies específicas obtenidas con el método BET para las distintas muestras, con valores crecientes hasta 36 segundos, para luego decrecer. Los valores hallados (exceptuando el correspondiente a 60 segundos de molienda) están en el intervalo de valores experimentales hallados por Hibino y col. (25). La disminución de superficie específica de sepiolita con largos tiempos de molienda en molino de bolas fue atribuida por Cornejo y Hermosín (7) al recubrimiento de las superficies de las partículas por una cubierta protectora amorfizada. Los valores de superficie

TABLA III. SUPERFICIE ESPECÍFICA (MÉTODO BET).

Sample	N3	N6	N12	N24	N36	N48	N60
SBET m ² /g	172	215	225	220	286	233	120

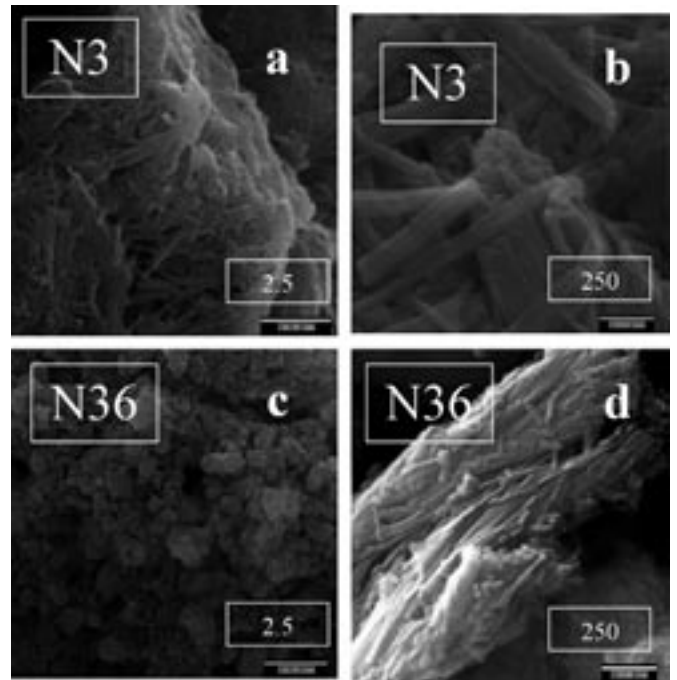


Fig. 8- Imágenes de FESEM de las muestras N3 (a,b) y N36 (c,d). La reducción de longitud y adelgazamiento de las cintas de sepiolita puede apreciarse comparando d con b. La aglomeración de partículas finas resultantes de la moliadura puede apreciarse en c, si bien en d, todavía se aprecian fragmentos mayores de cintas.

específica obtenidos en (8) a partir de datos de tamaño de cristalito con modelización de forma reproducen bien los valores obtenidos por el método BET mientras se registra aumento de superficie específica, e incorporando hipótesis sobre la disposición de los materiales amorfizados invocados por (7), también reproducen aproximadamente la disminución ulterior.

CONCLUSIONES

En la molienda practicada a una sepiolita de referencia en molino de discos de ágata, se ha puesto de manifiesto el aumento de valores de FWHM para las reflexiones 110, 131 y 330, con tiempos de molienda de 3 a 24 segundos, así como pequeñas anomalías para 130, 150 y 260 de 3 a 12 segundos y asimismo otra anomalía a 36 segundos para 330.

Mediante el método Warren- Averbach se ha apreciado la presencia de distorsiones de red en la sepiolita moliada.

El método simplificado de la función de Voigt se muestra de más fácil aplicación a la sepiolita, dadas las características de su difractograma, y ha puesto de manifiesto eficazmente las pautas generales de disminución (con alguna anomalía) de tamaño de cristalito en diferentes direcciones, y de aumento de distorsiones de red (asimismo con alguna anomalía) durante el proceso.

Se han apreciado diferencias en la disminución del tamaño aparente de cristalito que se relacionan con la orientación del plano en consideración respecto a los canales de agua en la estructura de la sepiolita, que representan direcciones de debilidad favorecedoras de rotura.

Los tamaños de cristalito aparentes medidos para direcciones en relación con caras prismáticas y pinacoidales de morfología prevalente son consistentes con las mediciones efectuadas

mediante FESEM, cuyos intervalos de anchuras medidas en caras rectangulares incluyen los intervalos de valores de tamaños medidos por DRX para las direcciones de difracción [110] y [010]. Las longitudes de las referidas caras rectangulares disminuyen claramente en el curso del procesamiento, desde >2000 nm a <500 nm, con 36 segundos de molienda.

La molienda practicada determina una clara disminución del tamaño de partícula así como de la razón longitud/anchura de las cintas de sepiolita, alcanzándose valores de superficie específica situados en los intervalos de valores experimentales recogidos en la bibliografía.

La sepiolita procesada se presenta como agregados de cristales en forma de cinta cuyas caras prismáticas y pinacoidales paralelas a [001] presentan elongación paralela a dicha dirección y cada uno de los cuales consta de varios cristalitas. Como los espesores para {110} y {010} medidos por FESEM incluyen los medidos por DRX para tamaños aparentes de cristalito, los decrecimientos de tamaño de cristalito apreciados por DRX pueden considerarse conformes con las observaciones micromorfológicas en FESEM, así como con la evolución de la superficie específica.

Para la molienda más avanzada se ha reconocido una disminución de superficie específica previamente observada en la bibliografía e interpretada como debida al recubrimiento de partículas con material amorfo (7), que ocuparía asimismo límites entre cristalitas (8).

Las anomalías indicadas (dos casos observados para <Dv> y uno para L), consistentes en aumentos significativos de tamaño de cristalito en periodos iniciales de molienda que no determinan disminución de la superficie específica pueden interpretarse como artefactos producidos durante el tratamiento matemático de los datos de difracción.

BIBLIOGRAFÍA

1. S.W. Bailey, "Structures of layer silicates". Pp.1-125 in Crystal structures of Clay Minerals and Their X Ray Identification. (G.W. Brindley and G. Brown, editors). Mineralogical Society Monograph Nr.5. Mineralogical Society, London, 1980.
2. A. Alvarez, "Sepiolite: properties and uses". Pp. 253-289 in Palygorskite-Sepiolite. Occurrences, Genesis and Uses (A. Singer and E. Galán, editors). Developments in Sedimentology, Nr. 37, Elsevier, Amsterdam, 1984.
3. A. Alvarez, A. Moreno, F. Negre, M.J. Orts, "La sepiolita. Su posible utilización como agente suspensionante en barbotinas de vidriados cerámicos". Técnica cerámica. 1989, (177): 516-528.
4. F.A. López y A. López Delgado, "Solidificación / Estabilización de residuos orgánicos mediante granulación con sepiolita". Bol. Soc. Esp. Cerám. V. 41 (3): 305-309, (2002)
5. A. López Galindo y A. Sanchez Navas, "Criterios morfológicos, cristalográficos y geoquímicos de diferenciación entre sepiolitas de origen hidrotermal y sedimentario". Bol. Soc. Española de Mineralogía, 12, 399-409, 1989.
6. M.A. Vicente, J. López González y M.A. Bañares, "Acid activation of a Spanish sepiolite. Physicochemical characterisation, free silica content and surface area of obtained products". Clay Min., 29, 361-367, 1994.
7. J. Cornejo y M.C. Hermosín, "Structural alteration of sepiolite by dry grinding". Clay Min., 23, 391-398, 1988.
8. M.A. Kojdecki, J. Bastida, P. Pardo, P. y P. Amorós, P. "Crystalline microstructure of sepiolite influenced by grinding". J. App. Cryst., 38, 888-899, 2005.
9. C. García Portillo, J. Bastida, P. Pardo, G. Rodríguez López y A. Lázaro, "Influencia de las características microestructurales de la caolinita en las propiedades de sus pastas de colaje". Bol. Soc. Esp. Ceram. V., 44, [4], 239-244, (2005).
10. P. Pardo, J. Bastida, M.A. Kojdecki y R. Ibañez, "Estudio microestructural por DRX de conminución mecánica en caolinita". Bol. Soc. Esp. Ceram. V. (remitido), 2006.
11. H.R. Newman, "The mineral industry of Spain", 11 pp. En Minerals Yearbook. Vol. III. Area Reports: International. Publicación on line en URL: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs>, 2003.
12. J.L. Post, "Sepiolite deposits of the Las Vegas, Nevada area". Clays Clay Min., 26, 1, 58-64, 1978.
13. J.I. Langford, "A rapid method for analysing the breadths of diffraction and spectral lines using the Voigt function". J. App. Cryst., 11, 10-14, 1978.
14. J.I. Langford, J.I., "The use of the Voigt function in determining microstructural properties from diffraction data by means of pattern decomposition". In Pp. 110-126, Accuracy in Powder Diffraction II (E. Prince and J.K. Stalick, editors) Special Publication, National Institute of Standards and Technology, Boulder, Co, USA, 1992.
15. B.E. Warren, y B.L. Averbach, "The effect of cold work distorsion on X-ray patterns". J. App. Phys., 21, 959-999, 1950.
16. ICDD PDF-2 on CD-ROM, Rls 2002. International Centre for Diffraction Data. Pennsylvania, 2002.
17. C. Warshaw y R. Roy, "Classification and scheme for the identification of layer silicates". Geol. Soc. Amer. Bull., 72, 1455-1492, 1961.
18. P. Brunauer, H. Emmett y E. Teller, "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers". J. Amer. Chem. Soc., 60 (2), 309-319, 1938.
19. E. Dowty, "Computing and drawing crystal shapes". Amer. Min., 65, 5-6, 465-471, 1980.
20. K. Brauner, y A. Preisinger, "Struktur und Entstehung des sepioliths". Tschech. Miner. Petrogr. Mitt., 6, 120-140, 1956.
21. T.H. de Keijser, J.I. Langford, E.J. Mittemeijer, y A.B.P. Vogels. "Use of the Voigt function in a single-line method for the analysis of X-ray diffraction line broadening". J. App. Cryst., 15, 308-14, 1982.
22. J. Bastida, M.A. Kojdecki, P. Pardo y P. Amorós. "X-ray diffraction line broadening on vibrating dry-milled Two Crows sepiolite". Clay Clay Min. (Aceptado), 2006.
23. P. Causin, J. Nusinovici, y D.W. Beard. "Specific data handling and new enhancements in a Search/ Match program". In Pp. 531-538, Advances in X-Ray Analysis, Vol. 32 (C.S. Barret, J.V. Gilfrich, R. Jenkins, T.C. Huang and P.K. Predecy, editors). Plenum Publishing Corporation, New York, 1988.
24. J.L. Martin Vivaldi y R.H.S. Robertson, "Palygorskite and sepiolite (the hormites)". In Pp. 255-275, Electron-optical investigation of clays. (J.A. Gard, editor) Monograph 3 - Mineralogical Society. London., 1971.
25. T. Hibino, A. Tsunashima, A. Yamazaki y R. Otsuka. "Model calculation of sepiolite surface areas". Clays Clay Min., 43, 4, 391-396, 1995.

Recibido: 29.11.05

Aceptado: 27.04.06