

Estudio Nanotribológico de Superficies Minerales en Condiciones Acuosas

/ CARLOS PIMENTEL (1,2*), CARLOS M. PINA (1,2), ENRICO GNECCO (3)

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

(2) Instituto de Geociencias UCM – CSIC (IGEO).28040 Madrid (España).

(3) IMDEA Nanociencia. 28049 Madrid. (España).

INTRODUCCIÓN

El estudio de la estructura de las superficies minerales es fundamental para una mejor comprensión de su reactividad.

Los estudios nanotribológicos (estudios de la fricción y desgaste mecánico a nanoescala) realizados mediante microscopía de fuerza lateral (LFM por sus siglas en inglés) permiten obtener, tanto información estructural de las superficies como información cristaloquímica y cristalofísica de las mismas. A pesar de ello, los estudios nanotribológicos son todavía escasos, sobre todo los realizados sobre superficies minerales (p.Ej. Shindo et al., 1999; Cubillas & Higgins, 2009).

En este trabajo presentamos mapas de fricción realizados sobre superficies de exfoliación de carbonatos, sulfatos y silicatos en condiciones acuosas mediante LFM. Los resultados obtenidos demuestran que la microscopía de fuerza lateral es una poderosa herramienta para el estudio de las terminaciones de las superficies minerales.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los minerales estudiados en el presente trabajo son: dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) de Eugui (España), kutnahorita ($\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$) de New Jersey (EE.UU.), distena (Al_2SiO_5) de Brasil y barita (BaSO_4) de origen desconocido. Todos estos minerales han sido caracterizados mediante difracción de rayos X y análisis elemental EDX.

Las observaciones de superficie a nanoescala se han llevado a cabo utilizando un microscopio de fuerza atómica, AFM,

(Veeco Nanoscope IIIa MultiMode) equipado con una celda de fluidos y operando en modo contacto a temperatura ambiente. Se ha utilizado un escáner piezoeléctrico de $14 \times 14 \mu\text{m}^2$ y puntas Bruker SNL-10, con un radio nominal de 2 nm y fleje triangular.

Los cristales se exfoliaron según sus caras principales inmediatamente antes de ser introducidos en la celda de fluidos del microscopio. Las caras de exfoliación principales de los minerales estudiados son: (104) para la dolomita y la kutnahorita; (100) para la distena y (001) para la barita. Una vez introducido el mineral en la celda de fluidos ésta se llenó con agua desionizada (Milli-Q Millipore, resistividad $18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$).

Se grabaron imágenes de altura y fricción (canales *trace* y *retrace*), correspondientes a áreas de barrido que variaron entre $14 \times 14 \mu\text{m}^2$ y $5 \times 5 \text{ nm}^2$. En total se registraron más de 1000 imágenes en varias sesiones dedicadas a cada superficie mineral. Todas las imágenes se analizaron con los programas Nanoscope 5.30r3sr3 y WSxM (Horcas et al., 2007).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Estructura de las superficies minerales

Las imágenes construidas a partir de la señal de deflexión lateral (fricción) revelan distintos detalles de la estructura de las superficies minerales estudiadas.

Las imágenes con mayor resolución de la cara (104) de dolomita y kutnahorita muestran una red rectangular con una distribución de máximos de fricción que corresponden a los grupos carbonato, los cuales aparecen alineados según las

direcciones [421] y [010] (Fig. 1) (Pina et al., 2012; Pimentel et al., 2012).

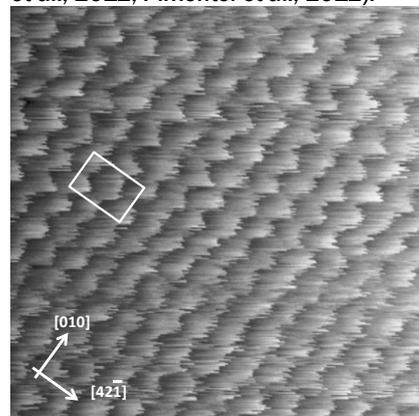


Fig. 1: Imagen de fricción (*trace*) de una superficie (104) de kutnahorita. ($6 \times 6 \text{ nm}^2$).

Las imágenes de alta resolución de la cara (100) de distena muestran una red oblicua (casi rectangular). También en este caso, los máximos de fricción reflejan la distribución de oxígenos, esta vez correspondientes a los poliedros de coordinación del Si y el Al y alineados según las direcciones [010] y [001] (Fig. 2).

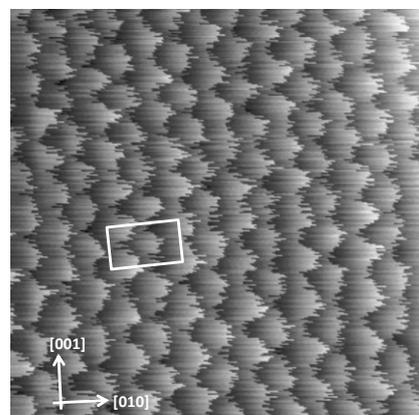


Fig. 2: Imagen de fricción (*trace*) de una superficie (100) de distena. ($6 \times 6 \text{ nm}^2$).

Finalmente, las imágenes de alta resolución de la cara (001) de barita

palabras clave: Superficies minerales, Nanotribología, Microscopía de fuerza lateral, Condiciones acuosas

key words: Mineral surfaces, Nanotribology, Lateral force microscopy, Aqueous environments

muestran una red rectangular, coherente con la disposición de los grupos sulfato, alineados según las direcciones cristalográficas [100] y [010] (Fig. 3).

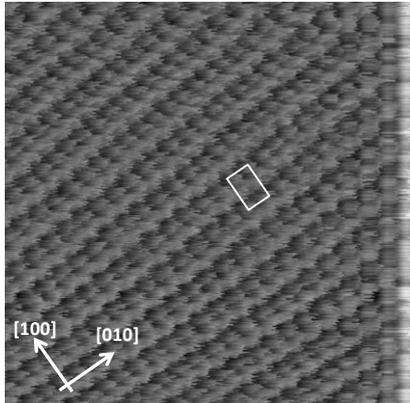


Fig. 3: Imagen de fricción (retrace) de una superficie (001) de barita. (10 x 10 nm²).

El análisis de las imágenes de alta resolución en las que se resuelven las redes cristalinas proporcionó parámetros reticulares para las diferentes estructuras que difieren en menos de un 10% de los parámetros de las redes bidimensionales calculadas a partir de las posiciones atómicas de las estructuras

Nanotribología

A partir de las imágenes de fricción de alta resolución se realizó un análisis nanotribológico de las superficies minerales. La fricción (F_L) medida para las distintas superficies se calcula mediante la siguiente fórmula (Bhushan, 2005):

$$F_L = \frac{3}{2} * K_T * \frac{h}{L} * S * V_L \quad (1)$$

donde h es la altura del fleje, L es la longitud del fleje, K_T es su constante elástica de torsión, S es la sensibilidad del fotodetector del LFM (en nm/V) y V_L es la media de la deflexión lateral *retrace* menos la media de la deflexión lateral *retrace* dividida entre 2. La fuerza normal aplicada por la punta se calcula mediante (Bhushan, 2005):

$$F_N = K_N * S * V_N \quad (2)$$

donde K_N es la constante elástica normal del fleje, V_N es el voltaje aplicado.

Las fricciones medidas sobre las superficies objeto de estudio se encuentran en el rango de 3 - 10nN y la

fuerza normal aplicada entre 8 - 33 nN. Se ha observado cómo los valores de fricción varían con la dirección cristalográfica, la fuerza normal aplicada, así como con la terminación de la punta

Con el LFM también es posible realizar experimentos de nanomanipulación. Estos experimentos consistieron en mover de forma controlada sobre crecimientos epitaxiales de calcita sobre superficies (104) de dolomita y kutnahorita (Pimentel et al., 2012). Mediante el aumento progresivo de la fuerza normal del LFM es posible arrancar los sobrecrecimientos de calcita. Cuando esto ocurre, se pueden determinar los esfuerzos de cizalla necesarios para que se produzca la separación del sobrecrecimiento del sustrato mediante la siguiente ecuación (Lüthi et al., 1994):

$$\tau = \frac{F_L}{A} \quad (3)$$

donde τ es el esfuerzo de cizalla, F_L es la fricción lateral y A el área del sobrecrecimiento. Los esfuerzos de cizalla permiten hacer estimaciones de la adhesión calcita-dolomita/kutnahorita. Los resultados obtenidos en los sistemas calcita-dolomita y calcita-kutnahorita mostraron que el esfuerzo de cizalla necesario para separar cristales de calcita crecidos sobre kutnahorita (104) es unas veinte veces mayor que el requerido para separar esos cristales cuando crecen sobre dolomita (104).

CONCLUSIONES

- 1.- Las imágenes de fricción de alta resolución permiten obtener de manera directa parámetros reticulares de superficies minerales.
- 2.- Los parámetros de red medidos sobre las superficies estudiadas son próximos a los calculados a partir de determinaciones estructurales publicadas previamente, descartándose así reconstrucciones o relajaciones reticulares significativas.
- 3.- Los experimentos nanotribológicos han proporcionado valores de fricción sobre superficies minerales de diferente naturaleza. Estos valores serán de utilidad para una

futura caracterización fisicoquímica de las superficies estudiadas.

4.- Los experimentos de nanomanipulación permiten calcular esfuerzos de cizalla y estimar adhesiones en sistemas epitaxiales.

5.- Los resultados obtenidos durante la realización de este trabajo demuestran que el empleo de la microscopía de fuerza lateral en agua constituye una nueva y útil herramienta para el estudio de la estructura y reactividad de superficies minerales.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al profesor Alfonso Mucci haber proporcionado la muestra de kutnahorita utilizada en el presente trabajo. Todas las observaciones de AFM se han realizado en el ICTS-Centro Nacional de Microscopía Electrónica. Carlos Pimentel agradece el disfrute de una beca FPU.

REFERENCIAS

- Bhushan, B. (2005) Handbook of Nanotechnology. Springer. 1916 pp.
- Cubillas, P., Higgins, R. (2009) Friction characteristics of Cd-rich carbonate films on calcite surfaces: implications for compositional differentiation at the nanometer scale. *Geochemical transactions*, **10**, 7.
- Horcas, I., Fernández, R., Gómez-Rodríguez, J.M., Colchero, J., Gómez-Herrero, J., Baró, A.M. (2007) WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. *Rev. Sci. Instrum.*, **78**, 013705.
- Pimentel, C., Pina, C.M., Gnecco, E. (2012) Crecimiento epitaxial de calcita sobre las caras (104) de dolomita y kutnahorita. *Macla*, **16**, 166 - 167.
- Pina, C.M., Miranda, R., Gnecco, E. (2012) Anisotropic surface coupling while sliding on dolomite and calcite crystals. *Physical Review B*, **85**, 073402-1-4.
- Shindo, H., Shitagami, K., Sugai, T. and Kondo, K. (1999) Evidence of the contribution of molecular orientations on the surface force friction of alkaline earth sulfate crystals. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 1597 - 1600.