

**Trabalho**

**Título em Português:** Transformações estruturais em alumino-silicatos submetidos à moagem mecânica de alta energia

**Título em Inglês:** Structural transformations in alumino-silicates submitted to high energy mechanical milling.

**Autor:** Ana Paula de Oliveira Silva

**Instituição:** Universidade de São Paulo

**Unidade:** Instituto de Física de São Carlos

**Orientador:** José Fábian Schneider

**Área de Pesquisa / SubÁrea:** Física da Matéria Condensada

**Agência Financiadora:** USP - Programa Unificado de Bolsas

## Transformações estruturais no alumino-silicato caulinita induzidas pela moagem mecânica de alta energia

Ana Paula de Oliveira Silva

José Fabián Schneider

Universidade de São Paulo - IFSC

anap.oliveira.2003@usp.br

### Objetivos

Por meio da moagem mecânica de alta energia (MMAE) em temperatura ambiente, observar e acompanhar as mudanças de conectividade e estruturais dos grupos alumino-silicatos no material caulinita.

### Métodos e Materiais

O material usado no estudo é o cristal caulinita, de fórmula  $Si_2Al_2O_5(OH)_4$ . A caulinita possui uma organização laminar com camadas de tetraedros de silicatos ( $SiO_4$ ), octaedros de aluminatos ( $AlO_6$ ) e hidroxilas. A estrutura pode ser observada na Figura 1. Os grupos silicatos são classificados de acordo com o número n de pontes Si-O-Si com tetraedros vizinhos e o número m de pontes Si-O-Al que realizam, e identificados com a notação  $Q^n_{mAl}$ .

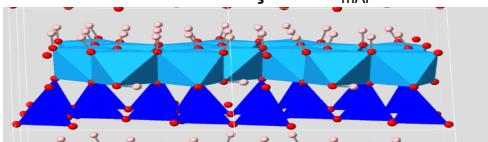


Figura 1: Estrutura cristalina da caulinita de acordo com os dados na referência [1]. Tetraedros azul escuro: grupos silicatos. Poliedros azul claro: grupos aluminatos. Esferas vermelhas: oxigênio. Esferas bege: H de hidroxilas.

O material foi submetido a um tratamento térmico para evitar absorção de água, e essa amostra (C0) usada como base para a

moagem. Em função do tempo de moagem, foram extraídas amostras para comparar e observar as mudanças de conectividade e/ou estruturais. Foram no total 17 extrações, com tempo máximo de moagem de 768 minutos. As amostras são identificadas de acordo com a nomenclatura: prefixo C (caulinita) e sufixo numérico (tempo de moagem da amostra em minutos), sendo CN a amostra natural. Para obter os espectros das amostras apresentados nesse projeto, foi feita a espectroscopia dos núcleos  $^{29}Si$ ,  $^1H$  e  $^{27}Al$ .

### Resultados

Os experimentos REDOR [2]  $^{27}Al\{-^{29}Si\}$ , após processamento dos sinais no software Origin, indicam uma queda do acoplamento dipolar para a mostra amorfizada entre os núcleos  $^{27}Al-^{29}Si$  para o Al VI, como pode ser verificado na Tabela 1.

Al	$M_2$ (CN) (rad $^2/s^2$ )	$M_2$ (C768) (rad $^2/s^2$ )
Al IV	-----	$35,5 \cdot 10^3$
Al V	-----	$26,76 \cdot 10^3$
Al VI	$26,6 \cdot 10^3$	$20,25 \cdot 10^3$

Tabela 1: Valor dos segundo momento do acoplamento dipolar heteronuclear  $M_2(Al-Si)$  obtido da análise do sinal REDOR em função do tempo de evolução nas amostras CN e C768.

Além de apontar um valor de acoplamento semelhante entre Al V e VI na amostra C768, também mostra que os Al IV dessa mesma

amostra posicionam-se mais próximos de grupos silicatos.

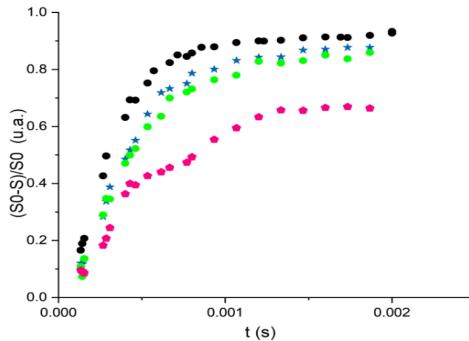


Figura 2: Sinal REDOR  $^{27}\text{Al}-\{\text{H}\}$  versus o tempo de evolução  $t$  do alumínio (VI) da amostra CN (preto) e da amostra C768 para o alumínio (IV) (rosa), alumínio (V) (verde) e alumínio (VI) (azul).

Na Figura 2, temos o sinal de REDOR  $^{27}\text{Al}-\{\text{H}\}$  versus o tempo de evolução, na amostra CN e na amostra C768. É possível observar que o acoplamento dipolar da amostra C768 é inferior ao da amostra CN, já que seu sinal REDOR posiciona-se abaixo ao sinal da CN. Isso indica a possibilidade das estruturas dos aluminatos compostos de Al (VI), ao amorfizarem, estabelecerem menos ligações OH, aumento entre as distâncias desses dois núcleos ou alteração da mobilidade dos hidrogênios dessas ligações.

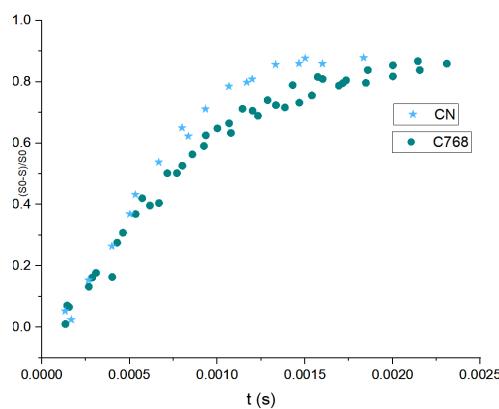


Figura 3: Sinal REDOR  $^{29}\text{Si}-\{\text{H}\}$  versus o tempo de evolução  $t$  da amostra C768 (círculos verdes) e a amostra CN (estrelas azuis).

Na Figura 3, temos o sinal de REDOR  $^{29}\text{Si}-\{\text{H}\}$  versus o tempo de evolução, na amostra CN e na amostra C768. A evolução temporal do sinal REDOR é semelhante em ambas amostras, porém o efeito é sistematicamente mais intenso na amostra cristalina, o que revela, em média, um acoplamento dipolar  $^{29}\text{Si}-\text{H}$  mais fraco no material amorfo. O fato da interação ser menor indica, indiretamente, que o espectro de  $^{29}\text{Si}$  deve ter contribuições de ressonâncias  $Q^n_{m\text{Al}}$  com  $1 \leq m \leq 4$ . O resultado é condizente com os resultados do REDOR  $^{27}\text{Al}-\{^{29}\text{Si}\}$ , que indica a inserção de Al /V em silicatos.

## Conclusões

Os resultados obtidos mostram uma diminuição do acoplamento dipolar dos núcleos  $^1\text{H}-^{29}\text{Si}$  e  $^1\text{H}-^{27}\text{Al}$  na amostra mais amorfizada, indicando uma alteração da organização do material. Apontam também para uma porcentagem de 33% de Al /V desacoplados de hidrogênios. Para o acoplamento dipolar dos núcleos  $^{27}\text{Al}-^{29}\text{Si}$ , é visto uma diminuição para Al VI, valor próximo do Al V, e um valor significativamente mais alto para o Al /V, indicando a inserção desse último nos grupos silicatos, além da absorção de defeitos do Al VI.

Todos os autores aprovaram a versão final do resumo.

## Agradecimentos

Agradeço o financiamento da Universidade de São Paulo.

## Referências

- 1- D. L. Bish, Rietveld refinement of the kaolinite structure at 1.5 K, *Clays and Clay Minerals* 41:738- 744 (1993).
- 2- T. GULLION, J. SCHAEFER, Rotational-Echo Double-Resonance NMR, *Journal of Mag.Res.* 81,196-200 (1989).

## Transformações estruturais no alumino-silicato caulinita induzidas pela moagem mecânica de alta energia

Ana Paula de Oliveira Silva

José Fabián Schneider

University of São Paulo - IFSC

anap.oliveira.2003@usp.br

### Objectivos

Through high-energy mechanical milling (HEMM) at room temperature, observe and monitor the changes in connectivity and structural features of the aluminosilicate groups in the kaolinite material.

### Methods and materials

The material used in the study is the kaolinite crystal, with the formula  $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ . Kaolinite has a layered organization with layers of silicate tetrahedra ( $\text{SiO}_4$ ), aluminate octahedra ( $\text{AlO}_6$ ), and hydroxyl groups. The structure can be seen in Figure 1. The silicate groups are classified according to the number  $n$  of Si–O–Si bridges with neighboring tetrahedra and the number  $m$  of Si–O–Al bridges they form, and are identified using the notation  $Q_{m\text{Al}}^n$ .

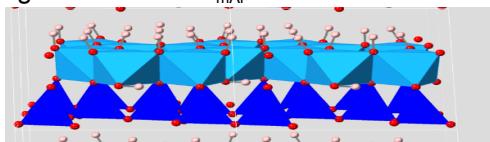


Figure 1: Crystal structure of kaolinite according to the data in reference [1]. Dark blue tetrahedra: silicate groups. Light blue polyhedra: aluminate groups. Red spheres: oxygen. Beige spheres: hydroxyl hydrogen atoms.

The material was subjected to a heat treatment to prevent water absorption, and this sample (C0) was used as the baseline for milling.

Depending on the milling time, samples were extracted to compare and observe changes in connectivity and/or structure. In total, 17 extractions were performed, with a maximum milling time of 768 minutes. The samples are identified according to the following nomenclature: the prefix C (kaolinite) and a numerical suffix (milling time of the sample in minutes), with CN representing the natural sample. To obtain the spectra of the samples presented in this work, spectroscopy was carried out for the nuclei  $^{29}\text{Si}$ ,  $^1\text{H}$ , and  $^{27}\text{Al}$ .

### Results

The REDOR [2]  $^{27}\text{Al}-\{^{29}\text{Si}\}$  experiments, after signal processing in the Origin software, indicate a decrease in the dipolar coupling for the amorphized sample between the  $^{27}\text{Al}$  and  $^{29}\text{Si}$  nuclei for  $\text{Al}^6$ , as can be seen in Table 1.

Al	$M_2(\text{CN})$ (rad $^2/\text{s}^2$ )	$M_2(\text{C768})$ (rad $^2/\text{s}^2$ )
Al IV	-----	$35.5 \cdot 10^3$
Al V	-----	$26.76 \cdot 10^3$
Al VI	$26.6 \cdot 10^3$	$20.25 \cdot 10^3$

Table 1: Value of the second moment of the heteronuclear dipolar coupling  $M_2(\text{Al-Si})$  obtained from the analysis of the REDOR signal as a function of the evolution time in the CN and C768 samples.

In addition to indicating a similar coupling value between Al V and Al VI in the C768 sample, it also shows that the Al IV in this same sample are positioned closer to the silicate groups.

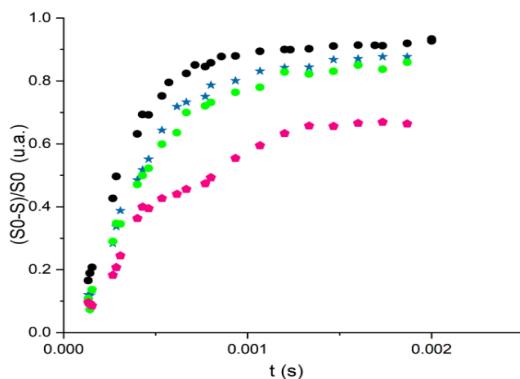


Figure 2: REDOR  $^{27}\text{Al}-\{^1\text{H}\}$  signal versus evolution time  $t$  for aluminum (VI) in the CN sample (black) and for aluminum (IV) (pink), aluminum (V) (green), and aluminum (VI) (blue) in the C768 sample.

It can be observed that the dipolar coupling of sample C768 is lower than that of sample CN, since its REDOR signal lies below that of CN. This suggests the possibility that, upon amorphization, the structures of the aluminates composed of Al(VI) form fewer OH bonds, increase the distances between these two nuclei, or alter the mobility of the hydrogens in these bonds.

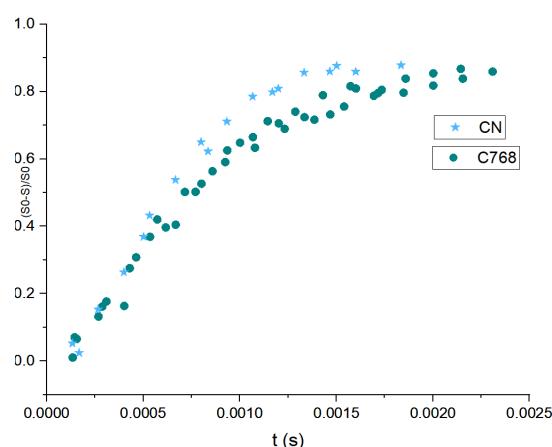


Figure 3: REDOR  $^{29}\text{Si}-\{^{29}\text{Si}\}-\{^1\text{H}\}{^1\text{H}\}$  signal versus evolution time  $t_{ttt}$  for sample C768 (green circles) and sample CN (blue stars).

In Figure 3, the  $^{29}\text{Si}-\{^1\text{H}\}$  REDOR signal is shown as a function of evolution time for samples CN and C768. The temporal evolution of the REDOR signal is similar in both samples; however, the effect is systematically more intense in the crystalline sample, which reveals, on average, a weaker  $^{29}\text{Si}-^1\text{H}$  dipolar coupling in the amorphous material. The fact that the interaction is weaker indirectly indicates that the  $^{29}\text{Si}$  spectrum should have contributions from  $Q_{m\text{Al}}^n$  resonances with  $1 \leq m \leq 4$ . This result is consistent with the  $^{27}\text{Al}-\{^{29}\text{Si}\}$  REDOR data, which indicates the insertion of Al IV into silicates.

## Conclusions

The results obtained show a decrease in the dipolar coupling of the  $^1\text{H}-^{29}\text{Si}$  and  $^1\text{H}-^{27}\text{Al}$  nuclei in the more amorphized sample, indicating a change in the organization of the material. They also point to a percentage of 33% of Al IV decoupled from hydrogens. For the dipolar coupling of the  $^{27}\text{Al}-^{29}\text{Si}$  nuclei, a decrease is observed for Al VI, a value close to that of Al V, and a significantly higher value for Al IV, indicating the insertion of the latter into silicate groups, in addition to the absorption of defects from Al VI.

All authors approved the final version of the abstract.

## Acknowledgements

I thank the University of São Paulo for the funding.

## References

- 1- D. L. Bish, Rietveld refinement of the kaolinite structure at 1.5 K, *Clays and Clay Minerals* 41:738- 744 (1993).
- 2- T. GULLION, J. SCHAEFER, Rotational-Echo Double-Resonance NMR, *Journal of Mag.Res.* 81,196-200 (1989).