

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

Título em Inglês: Structural transformations in alumino-silicates and phosphates 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:

Transformações estruturais em alumino-silicatos e fosfatos submetidos à moagem mecânica de alta energia

Ana Paula de Oliveira Silva

Prof. Dr. José Fabián Schneider

Universidade de São Paulo - USP

anap.oliveira.2003@usp.br

Objetivos

Determinar se há alterações estruturais e/ou conectividade nos grupos alumino-silicatos após o processo de moagem mecânica de alta energia (MMAE) da caulinita em temperatura ambiente.

Materiais e Métodos

O material estudado é a caulinita, de fórmula $Si_2Al_2O_5(OH)_4$, cuja estrutura cristalina é representada na Figura 1 [1]. A estrutura é composta por camadas alternadas entre grupos silicatos tetraédricos (SiO_4) e grupos aluminatos octaédricos (AlO_6), com hidroxilas de um lado e ânions O^{2-} de outro. 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} .

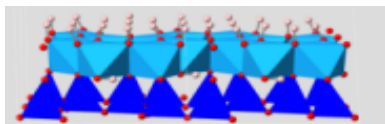


Figura 1: Estrutura cristalina da caulinita de acordo com os dados na referência [1]. Tetraedros azul escuro: grupos silicatos SiO_4 . Poliedros azul claro: grupos aluminatos octaédricos AlO_6 . Esferas vermelhas: oxigênio. Esferas brancas: H de hidroxilas.

Para analisar a evolução do material e sua estrutura em escala atômica durante o processo de moagem, foram feitas extrações

de amostras de pó em função do tempo de moagem, a cada 16 minutos de moagem cumulativa, totalizando 17 extrações, com máximo 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). A amostra CN representa a caulinita natural, sem nenhum tratamento termomecânico, e a C0 a caulinita seca sem tratamento mecânico, usada como base para as moagens. A técnica usada no projeto é a ressonância magnética nuclear de alta resolução com a técnica de Magic Angle Spin (MAS). Para obter os espectros das amostras apresentados nesse projeto, foi feita a espectroscopia dos núcleos ^{29}Si , 1H e ^{27}Al .

Resultados

A Figura 2 mostra os espectros de ^{29}Si -RMN de polarização direta. Foram identificadas duas linhas de ressonância até a amostra C64. A linha mais intensa tem seu máximo na região de desvio químico isotrópico correspondente aos grupos silicatos Q^3_{1Al} da caulinita [2]. A menos intensa pode ser atribuída a grupos silicatos Q^4 do quartzo, presente como impureza [2]. A partir da amostra C320, nota-se o alargamento da linha, indicando o aparecimento significativo de grupos Q^2 , Q^3 e Q^4 pertencentes a uma estrutura desordenada. Na Figura 3 há uma análise quantitativa do espectro de ^{29}Si -RMN direta da amostra C768. Na Figura, temos um ajuste dos grupos ^{29}Si Q^n

no espectro. As funções gaussianas representam grupos estruturados de forma amorfa e a lorentziana (apenas a função amarela) de forma cristalina. As funções foram ajustadas conforme o desvio químico isotrópico característico de cada grupo.

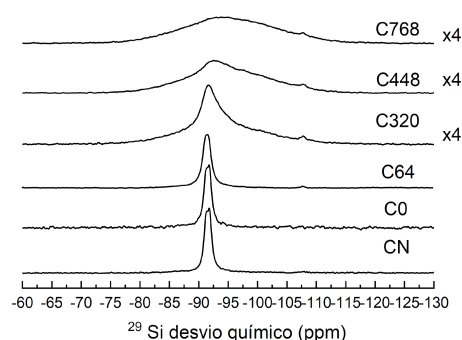


Figura 2: Espectros de polarização direta de ^{29}Si -RMN na caulinita em função do tempo de moagem.

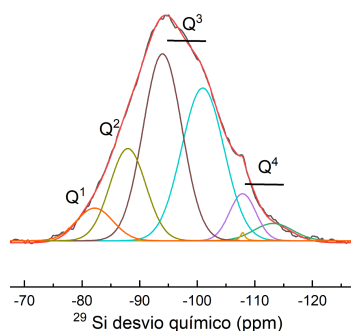


Figura 3: Análise dos grupos ^{29}Si Q^n no espectro de ^{29}Si -RMN direta da amostra C768 ajustado pelo método de mínimo quadrado. A linha preta representa o espectro da amostra, a função vermelha representa a soma de todos os ajustes, a função laranja representa um grupo ^{29}Si Q^1 , a função verde-clara representa um grupo ^{29}Si Q^2 , as funções azul e marrom representam grupos ^{29}Si Q^3 , e as funções amarela, verde-escura e roxa representam grupos ^{29}Si Q^4 .

Conforme pode ser observado na Figura 4, até a amostra C64 não há mudanças significativas com relação ao desvio químico isotrópico e formato da linha, com a linha central mais

intensa e duas linhas menos intensas com regiões de desvio químico isotrópicos característicos do Al VI e Al IV, respectivamente, bem definidas. A partir da amostra C320, há o surgimento de uma terceira linha em torno do desvio químico isotrópico característico do Al V, além do aumento da intensidade da linha do Al IV.

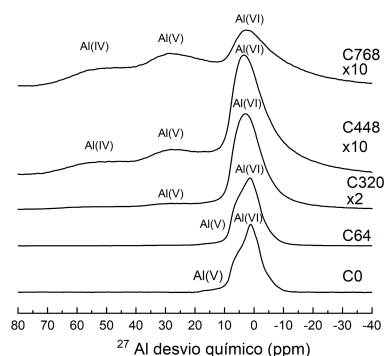


Figura 4: Espectros de polarização direta de ^{27}Al -RMN na caulinita em função do tempo de moagem.

Conclusões

Os resultados obtidos com as técnicas de RMN mostraram a progressiva amorfização da estrutura da caulinita através da MMAE. A amostra C768 é completamente amorfa, evidenciando uma rede complexa de silicatos de tipo Q^1 , Q^2 , Q^3 e Q^4 , e Al em coordenação IV, V e VI.

Agradecimentos

Agradeço o financiamento da Universidade de São Paulo e a orientação e dedicação do Prof. Dr. José Fabián Schneider.

Referências

- 1- D. L. Bish, Rietveld refinement of the kaolinite structure at 1.5 K, *Clays and Clay Minerals* 41:738 - 744 (1993).
- 2- C. P. Slichter. *Principles of Magnetic Resonance*. Springer Series in Solid-State Sciences, Vol. 1, Ed by M. Cardona, P. Fulde and H. J. Queisser, Springer-Verlag, Berlin (1978).

Structural transformations in aluminosilicates and phosphates subjected to high-energy mechanical milling

Ana Paula de Oliveira Silva

Prof. Dr. José Fabián Schneider

University of São Paulo- USP

anap.oliveira.2003@usp.br

Objectives

To determine whether there are structural and/or connectivity changes in the aluminosilicate groups after the high-energy mechanical milling (HEMM) process of kaolinite at room temperature.

Materials and Methods

The material studied is kaolinite, with the formula $Si_2Al_2O_5(OH)_4$, whose crystalline structure is represented in Figure 1 [1]. The structure is composed of alternating layers of tetrahedral silicate groups (SiO_4) and octahedral aluminate groups (AlO_6), with hydroxyls on one side and O^{2-} anions on the other. 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. They are identified using the notation Q^n_{mAl} .

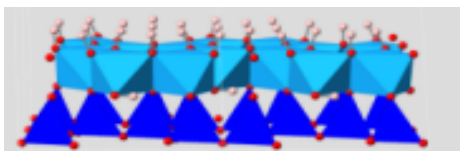


Figure 1: Crystalline structure of kaolinite according to the data in reference [1]. Dark blue tetrahedra: silicate groups SiO_4 . Light blue polyhedra: octahedral aluminat groups AlO_6 . Red spheres: oxygen. Beige spheres: hydroxyl hydrogen atoms.

To analyze the evolution of the material and its atomic-scale structure during the milling process, powder samples were extracted over time, every 16 minutes of cumulative milling, totaling 17 extractions, with a maximum of 768 minutes. The samples are identified according to the following terminology: prefix C (kaolinite) and numeric suffix (milling time of the sample in minutes). Sample CN represents natural kaolinite, without any thermomechanical treatment, and C0 represents dried kaolinite without mechanical treatment, used as the baseline for milling. The technique used in the project is high-resolution nuclear magnetic resonance with the Magic Angle Spin (MAS) technique. To obtain the spectra of the samples presented in this project, spectroscopy was performed on the nuclei of ^{29}Si , 1H e ^{27}Al .

Results

Figure 2 shows the ^{29}Si -NMR spectra with direct polarization. Two resonance lines were identified up to sample C64. The most intense line has its maximum in the region of isotropic chemical shift corresponding to Q^3_{1Al} silicate groups in kaolinite [2]. The less intense line can be attributed to Q^4 silicate groups from quartz, present as an impurity [2]. From sample C320 onward, a broadening of the line is observed, indicating the significant appearance of Q^2 , Q^3 , and Q^4 groups belonging to a disordered structure. Figure 3 provides a quantitative analysis of the direct ^{29}Si -NMR spectrum of sample C768. In the Figure, the fitting of the

^{29}Si Qⁿ groups in the spectrum is shown. The Gaussian functions represent amorphously structured groups, and the Lorentzian (only the yellow function) represents crystalline groups. The functions were fitted according to the isotropic chemical shift characteristic of each group.

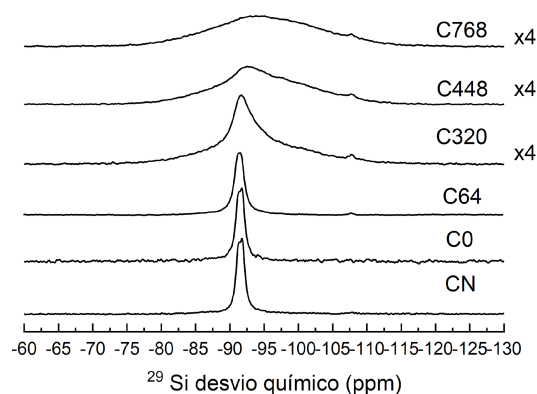


Figure 2: Direct polarization ^{29}Si -NMR spectra of kaolinite as a function of milling time.

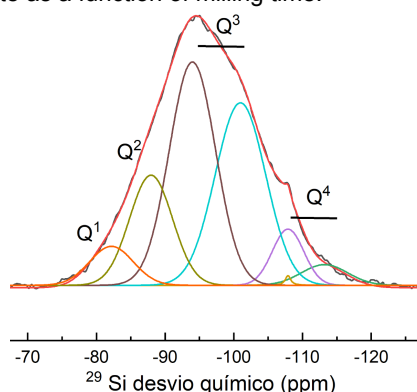


Figure 3: Analysis of ^{29}Si Qⁿ groups in the direct ^{29}Si -NMR spectrum of sample C768 adjusted by the least square method. The black line represents the sample spectrum, the red function represents the sum of all fits, the orange function represents a ^{29}Si Q¹ group, the light green function represents a ^{29}Si Q² group, the blue and brown functions represent ^{29}Si Q³ groups, and the yellow, dark green and purple functions represent ^{29}Si Q⁴ groups.

As can be seen in Figure 4, up to sample C64 there are no significant changes concerning the isotropic chemical shift and line shape, with the most intense central line and two less intense

lines with regions of isotropic chemical shift characteristic of Al VI and Al IV, respectively, well defined. From sample C320 onwards, a third line appears around the isotropic chemical shift characteristic of Al V, in addition to an increase in the intensity of the Al IV line.

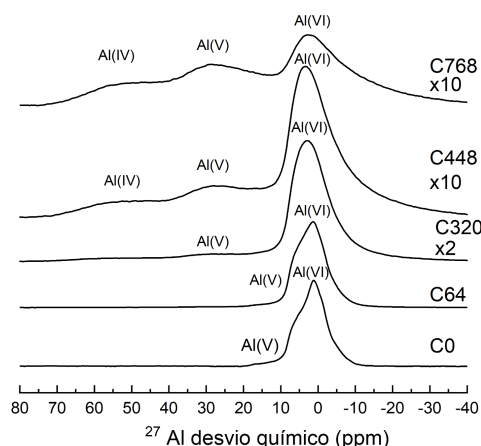


Figure 4: Forward polarization spectra of ^{27}Al -NMR in kaolinite as a function of milling time.

Conclusions

The results obtained with NMR techniques showed the progressive amorphization of the kaolinite structure through HEMM. The C768 sample is completely amorphous, revealing a complex network of Q¹, Q², Q³, and Q⁴-type silicates, and Al in IV, V, and VI coordination.

Acknowledgements

I would like to thank the University of São Paulo for the financial support and Prof. Dr. José Fabián Schneider for his guidance and dedication.

References

- 1- D. L. Bish, Rietveld refinement of the kaolinite structure at 1.5 K, *Clays and Clay Minerals* 41:738 - 744 (1993).
- 2- C. P. Slichter. *Principles of Magnetic Resonance*. Springer Series in Solid-State Sciences, Vol. 1, Ed by M. Cardona, P. Fulde and H. J. Queisser, Springer-Verlag, Berlin (1978).