

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS



ADRIANA CRISTINA GLUITZ

# ESTUDO DA INTERCALAÇÃO DE FONTES DE POTÁSSIO EM CAULINITA PURA, COM TRATAMENTO TÉRMICO E ATIVAÇÃO ÁCIDA

Dissertação

Pato Branco, 2016.

## ADRIANA CRISTINA GLUITZ

# ESTUDO DA INTERCALAÇÃO DE FONTES DE POTÁSSIO EM CAULINITA PURA, COM TRATAMENTO TÉRMICO E ATIVAÇÃO ÁCIDA

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito parcial para obtenção do título de "Mestre em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos" - Área do conhecimento: Química de Materiais

Professor Orientador: Dr<sup>a</sup>. Cristiane Regina Budziak Parabocz

Professor Coorientador: Drº Leandro Zatta



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

Universidade Tecnológica Federal do Paraná Campus Pato Branco Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos



# **TERMO DE APROVAÇÃO Nº 34**

Título da Dissertação

"Intercalação de fontes de potássio em caulinita pura, com tratamento térmico e ácido."

# Autora ADRIANA CRISTINA GLUITZ

Esta dissertação foi apresentada às 09 horas do dia 04 de fevereiro de 2016, como requisito parcial para a obtenção do título de MESTRE EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS – Linha de pesquisa em Materiais – no Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. A autora foi arguida pela Banca Examinadora abaixo assinada, a qual, após deliberação, considerou o trabalho aprovado.

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Cristiane Regina Budziak Parabocz UTFPR/PB Presidente

Profa. Dra. Lilian Cristina Ângelo UTFPR/FB Examinadora Prof. Dr. Leandro Zatta UTFPR/PB Examinador

Prof. Dr. Rafael Marangoni UNICENTRO/GUARAPUAVA Examinador

Visto da Coordenação

**Prof. Dra. Raquel Dalla Costa da Rocha** Coordenadora do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos - PPGTP

#### AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, pois sem ELE não chegaria até aqui.

Aos meus Pais, Oto e Belilde, que me fazem a cada dia querer alcançar mais conquistas para recompensar tudo o que fizeram e fazem por mim. Agradeço pelo apoio, incentivo, amor e carinho que sempre esteve presente.

Ao meu namorado, Jean, por estar sempre comigo me apoiando e me transmitindo calma nos momentos que mais precisei.

A minha orientadora, Cristiane R. B. Parabocz, pela orientação, dedicação, paciência e apoio durante esses dois anos e ainda pelos conselhos, os quais levarei pra vida toda. Ao meu coorientador, Leandro Zatta, que sempre esteve disposto em me ajudar e me orientar.

Aos meus amigos, Daiana, Anne Raquel, Bruno e Rafael pelo auxílio durante a realização deste trabalho e pelo companheirismo. Aos colegas e laboratoristas do Laboratório de Materiais e da Central de Análises que de alguma forma contribuíram para esse trabalho.

Aos professores da banca de defesa pela disposição para contribuir com meu trabalho.

Ao Prof<sup>o</sup> Julio Klein Neves, pela realização das análises de DRX, MEV e EDS.

Ao Prof<sup>o</sup> Rafael Marangoni pela realização das análises de MEV e EDS.

A Central de Análises da UTFPR pelo espaço cedido para a realização das análises.

A Capes, pelo auxílio financeiro.

## RESUMO

As modificações químicas em argilominerais vem sendo estudadas largamente afim de melhorar suas propriedades para serem utilizados nas mais variadas aplicações. No entanto a caulinita possui fortes ligações de hidrogênio entre suas camadas adjacentes dificultando assim os processos de modificações na sua estrutura. Com o objetivo de facilitar o processo de intercalação de fosfato de potássio monobásico, fosfato de potássio bibásico e acetato de potássio foi realizado na caulinita tratamento térmico a 600 °C e ativação ácida com ácido fosfórico a 5 e a 10 mol L<sup>-1</sup>. As amostras foram caracterizadas por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (IVTF) e Análise Termogravimétrica (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTG) e as modificações superficiais e texturais das amostras com o tratamento térmico e a ativação ácida foram caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e por Análise Textural de Adsorção/Dessorção de N2. Com o auxílio das técnicas verificou-se que o tratamento térmico torna a caulinita mais susceptível a ativação ácida fazendo com que as amostras com os dois tratamentos apresentem maiores quantidades de fósforo. Verificou-se também que o fosfato de potássio bibásico liga-se mais fortemente a estrutura da caulinita por possuir sua estrutura com dois oxigênios coordenantes e que a intercalação com acetato de potássio em caulinita ativada com ácido aumenta a distância interlamelar da caulinita e a intercalação ocorre com maiores índices de reação (IR) para as amostras com ativação ácida a 5 mol L<sup>-1</sup>.

**Palavras chave:** caulinita, modificações químicas, intercalação, fontes de fósforo e potássio.

## ABSTRACT

The chemical changes in clay minerals has been widely studied in order to improve its properties for use in various applications. However kaolinite has strong hydrogen bonds between their adjacent layers hindering the process changes in its structure. With the objective to facilitate the process of intercalation monobasic potassium phosphate, bibasic potassium phosphate and potassium acetate we was performed on kaolinite heat treatment at 600 °C and activated acidic with phosphoric acid and 5 to 10 mol L<sup>-1</sup>. The samples they were characterized by energy dispersive spectroscopy (EDS), X-Ray Diffraction (XRD), Infrared Spectroscopy Fourier Transform (FTIR) and Thermogravimetric Analysis (TG) and Differential Thermal Analysis (DTG) and the superficial and textural changes the samples with heat treatment and acid activation they were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and Textural Analysis of Adsorption/desorption N<sub>2</sub>. With the help of the techniques found that, the heat treatment becomes more susceptible to acid activation kaolinite making the samples with two treatments show larger amounts of phosphorus. It was also found that bibasic potassium phosphate binds more strongly the structure of kaolinite by having a structure with two-coordinating oxygens and intercalation with potassium acetate in acid-activated kaolin increases the interlayer distance of the kaolinite and the intercalation occurs with higher response index (RI) for samples with acid activation to 5 mol /L

**Keywords:** Kaolinite, chemical modifications, intercalation, phosphorus and potassium sources.

# LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Estrutura da Caulinita15
Figura 2 – Fluxograma da metodologia utilizada23
Figura 3 – Difratogramas da caulinita pura e dos tratamentos realizados
Figura 4 – Difratogramas da caulinita pura com intercalação de fosfato de potássio
monobásico (a) e fosfato de potássio bibásico (b)
Figura 5 - Difratogramas da caulinita com ativação de ácido fosfórico 5 mol L <sup>-1</sup> e com
intercalação de fosfato de potássio monobásico (a) e fosfato de potássio bibásico
(b)
Figura 6 – Difratogramas da caulinita com ativação de ácido fosfórico 10 mol L <sup>-1</sup> e
com intercalação de fosfato de potássio monobásico (a) e fosfato de potássio
bibásico (b)
Figura 7 - Difratogramas da metacaulinita com ativação de ácido fosfórico 5 mol L <sup>-1</sup> e
com intercalação de fosfato de potássio monobásico (a) e fosfato de potássio
bibásico (b)
Figura 8 - Difratogramas da metacaulinita com ativação de ácido fosfórico 10 mol L <sup>-1</sup>
e com intercalação de fosfato de potássio monobásico (a) e fosfato de potássio
bibásico (b)
Figura 9 – Difratogramas da caulinita com ativação de ácido fosfórico e com
intercalação de acetato de potássio37
Figura 10 – Espectros de IVTF da caulinita pura e dos tratamentos realizados40
Figura 11 - Espectros de IVTF da caulinita pura com intercalação de fosfato de
potássio monobásico (a) e fosfato de potássio bibásico (b)42
Figura 12 – Espectros de IVTF da caulinita com ativação de ácido fosfórico 5 mol L-1
e com intercalação de fosfato de potássio monobásico (a) e fosfato de potássio
bibásico (b)43
Figura 13 – Espectros de IVTF da caulinita com ativação de ácido fosfórico 10 mol L-
<sup>1</sup> e com intercalação de fosfato de potássio monobásico (a) e fosfato de potássio
bibásico (b)44
Figura 14 – Espectros de IVTF da metacaulinita com ativação de ácido fosfórico 5
mol L <sup>-1</sup> e com intercalação de fosfato de potássio monobásico (a) e fosfato de
potássio bibásico (b)45

Figura 15 – Espectros de IVTF da metacaulinita com ativação de ácido fosfórico 10 mol L<sup>-1</sup> e com intercalação de fosfato de potássio monobásico (a) e fosfato de potássio bibásico (b). .....46 Figura 16 – Espectros de IVTF da caulinita com ativação ácida e intercalação de acetato de potássio. ......47 Figura 17 – Curvas TG e DTG das amostras de caulinita com as modificações químicas......48 Figura 18 – Curvas TG e DTG das amostras de caulinita pura com intercalação de fosfato de potássio monobásico e bibásico......50 Figura 19 – Curvas TG e DTG das amostras de caulinita com ativação ácida a 10 e a Figura 20 – Curvas TG e DTG das amostras de caulinita com tratamento térmico e ativação ácida intercaladas com fosfato de potássio monobásico e bibásico. ...........52 Figura 21 – Micrografias eletrônicas de varredura da caulinita pura (C0), caulinita com ativação de ácido fosfórico a 5 mol L<sup>-1</sup> (C5), caulinita com ativação de ácido fosfórico a 10 mol L<sup>-1</sup> (C10), metacaulinita com ativação de ácido fosfórico a 5 mol L<sup>-</sup> <sup>1</sup> (CT5) e metacaulinita com ativação de ácido fosfórico a 10 mol L<sup>-1</sup> (CT10)......54 Figura 22 – Isotermas da adsorção e dessorção de nitrogênio da caulinita pura (C0), caulinita com ativação ácida a 5 mol L<sup>-1</sup> (C5), caulinita com ativação ácida a 10 mol L<sup>-1</sup> (C10), metacaulinita (CT), metacaulinita com ativação ácida a 5 mol L<sup>-1</sup> (CT5), metacaulinita com ativação ácida a 10 mol L<sup>-1</sup> (CT10)......57

# LISTA DA TABELAS

Tabela 1 – Composição da caulinita pura e da caulinita com intercalação.       25
Tabela 2 – Composição da caulinita com ativação ácida e com intercalação26
Tabela 3 – Composição da metacaulinita com ativação ácida e com intercalação28
Tabela 4 – Composição da caulinita com ativação ácida e intercalação de acetato de
potássio29
Tabela 5 - Índice de reação e distância lamelar para intercalação de KAc em
caulinita
Tabela 6 – Tabela das temperaturas e perdas de massa (%) dos eventos
exotérmicos verificados por análise térmica diferencial
Tabela 7 – Tabela dos parâmetros obtidos pela análise textual por adsorção e
dessorção de Nitrogênio56

## LISTA DE ABREVIATURAS

- % at. Porcentagem Atômica
- BET Brunauer, Emmett and Teller
- DRX Difração de Raios X
- DTG Análise Térmica Diferencial
- EDS Espectroscopia de Energia Dispersiva
- IVTF Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
- K Fosfato de Potássio monobásico
- K2 Fosfato de Potássio bibásico
- KAc Acetato de Potássio
- MEV Microscopia Eletrônica de Varredura
- TG Análise Termogravimétrica

# SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	.11
2 OBJETIVOS	.13
2.1 OBJETIVO GERAL	.13
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	.13
3 REFERENCIAL TEÓRICO	.14
3.1 CAULINITA	.14
3.2 MODIFICAÇÕES QUÍMICAS EM CAULINITA	.15
3.2.1 Tratamento Térmico	.15
3.2.2 Ativação Ácida	.16
3.2.3 Intercalação	.18
3.2.3.1 Caulinita Intercalada com Fosfato de Potássio	.19
3.2.3.2 Caulinita Intercalada com Acetato de Potássio	.19
4 MÉTODOS	.21
4.1 METODOLOGIA	.21
4.1.1 Preparo da amostra	.21
4.1.2 Tratamento Térmico	.21
4.1.3 Ativação Ácida	.21
4.1.3 Intercalação com Fosfato e Acetato de Potássio	.21
4.2 FLUXOGRAMA	.22
4.3 TÉCNICAS DE ANÁLISE E CARACTERIZAÇÃO	.23
4.2.1 Difração de Raios X (DRX)	.23
4.2.2 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (IVTF)	.23
4.2.3 Análise Térmica (TG-DTG)	.24
4.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Ener	rgia
Dispersiva	.24
4.2.5 Análise Textural por Adsorção/Dessorção de N2 – Método de BET	.25
5 RESULTADOS E DISCUSSAO	.25
5.1 ANALISE QUALITATIVA DAS AMOSTRAS DE CAULINITA MODIFICADA	.25
5.2 DIFRAÇAO DE RAIOS X	.30
5.3 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA	DE
FOURIER (IVTF)	.39
5.4 ANALISE TERMOGRAVIMETRICA (TG) E ANALISE TERMICA DIFERENC	IAL
(DTG)	.47
5.5 MICROSCOPIA ELETRONICA DE VARREDURA (MEV)	.54
5.6 ANALISE TEXTURAL POR ADSORÇAO/DESSORÇAO DE N2 (BET)	.55
6 CONCLUSAO	.57
REFERENCIAS	.59

#### 1 INTRODUÇÃO

A caulinita é um argilomineral, constituído de silicatos hidratados de alumínio, pertence ao grupo dos filossilicatos 1:1 e é caracterizada como um composto lamelar por possuir sua estrutura formada por camadas, sendo estas formadas de sílica (SiO<sub>4</sub>) e alumina (Al<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>) (CHENG et al., 2012; MATUSIK; KŁAPYTA; OLEJNICZAK, 2013; ZHANG; TONGAMP; SAITO, 2011).

A caulinita é o principal componente mineral do caulim, que é o argilomineral mais utilizado desde a antiguidade. A caulinita tem uma grande variedade de aplicações, como em cerâmicos, papel, revestimento de papel, catalisadores de craqueamento, cimento, entre outros (BELVER; BAÑARES MUÑOZ; VICENTE, 2002; PANDA et al., 2010).

Na literatura são encontrados inúmeros estudos que tem por objetivo modificar quimicamente a caulinita para utilizá-las em suas mais diversas aplicações. Os tratamentos mais utilizados são intercalação, ativação ácida, ativação mecanoquímica e tratamento termoquímico (PANDA et al., 2010).

No entanto a melhoria das propriedades da caulinita por meio de tratamentos químicos é difícil devido às fortes ligações de hidrogênio existentes entre suas camadas adjacentes. Desta maneira, a caulinita não é afetada por tratamentos ácidos ou alcalinos, mesmo sob condições drásticas (concentração e temperaturas elevadas) e o processo de intercalação só é possível em condições muito específicas (BELVER; BAÑARES MUÑOZ; VICENTE, 2002; XU et al., 2015).

Estudos relatam que o emprego de um tratamento térmico com temperaturas entre 550 a 950 °C, no qual a caulinita transforma-se em metacaulinita, leva a formação de um material mais reativo e susceptível a modificações químicas (BELVER; BAÑARES MUÑOZ; VICENTE, 2002; LENARDA et al., 2007).

A modificação química da caulinita por ativação ácida consiste na alteração da composição química e da estrutura do argilomineral. A ativação ácida em metacaulinita é estudada na aplicação como geopolímero em diversos estudos (LE-PING et al., 2010; PANDA et al., 2010).

O processo de intercalação, que consiste na incorporação química de uma molécula hospedeira na unidade estrutural de um material cristalino, pode ser

facilitado por meio da utilização dos tratamentos térmicos e ácidos (LOPES; DIAS; DA SILVA, 2003).

Há diversos estudos que relatam a intercalação da caulinita com fosfato, e suas aplicações são bastante divergentes, sendo utilizados na adsorção de íons metálicos, no melhoramento das propriedades mecânicas e térmicas de materiais fabricados com caulinita, no tratamento eletroquímico de águas residuais e na aplicação de fertilizantes de liberação lenta (ADEBOWALE; UNUABONAH; OLU-OWOLABI, 2005; CHARFI; DHOUIB SAHNOUN; BOUAZIZ, 2013; MA; WANG; WANG, 2007; ZHANG; TONGAMP; SAITO, 2011).

Com o objetivo de modificar a caulinita afim de aumentar sua área superficial para facilitar o processo de inserção de fosfato de potássio monobásico, fosfato de potássio bibásico e acetato de potássio foi realizado neste trabalho o tratamento térmico e a ativação ácida na caulinita previamente ao processo de intercalação.

#### **2 OBJETIVOS**

#### 2.1 OBJETIVO GERAL

Realizar a inserção de fosfato de potássio monobásico, fosfato de potássio bibásico e acetato de potássio em caulinita pura e caulinita com modificações químicas (ativação ácida e tratamento térmico) pelo processo de intercalação via úmida com a finalidade de avaliar se as modificações químicas na caulinita facilitam o processo de intercalação.

#### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudar as mudanças estruturais e superficiais ocasionadas pela ativação ácida e pelo tratamento térmico em caulinita;
- Incorporar fosfato de potássio monobásico e bibásico na caulinita pura bem como na caulinita com ativação ácida e tratamento térmico pelo processo de intercalação via úmida com soluções de 10, 20 e 30 %;
- Incorporar acetato de potássio na caulinita pura e na caulinita com ativação ácida pelo processo de intercalação via úmida com soluções de 20 e 30%;
- Verificar a porcentagem atômica aproximada (% at.) de fósforo e potássio incorporado na caulinita pela técnica de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS);
- Caracterizar a microestrutura dos materiais obtidos e verificar se ocorreu aumento na distância interlamelar basal por Difração de Raios X (DRX);
- Investigar a composição das amostras, a formação de novas ligações químicas após as modificações químicas e se ocorreu o processo de intercalação pela técnica de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (IVTF);
- Estudar o comportamento térmico dos materiais obtidos através da Análise Termogravimétrica (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTG);
- Analisar as mudanças superficiais e texturais da caulinita pura e da caulinita após as modificações químicas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e pela Análise Textural por Adsorção/Dessorção de N<sub>2</sub> (BET).

#### **3 REFERENCIAL TEÓRICO**

#### **3.1 CAULINITA**

A caulinita é um argilomineral, constituído de silicatos hidratados de alumínio (ZHANG; TONGAMP; SAITO, 2011). Entre os diferentes tipos de argilominerais a caulinita é a mais abundante do grupo do caulim, sendo estes formados pelo intemperismo químico das rochas nas regiões de floresta tropical, com clima quente e úmido (AYODELE, 2013; ELBOKL; DETELLIER, 2008).

O Brasil possui grandes reservas de caulim, sendo um país potencial na sua posição do ranking mundial de produtores, com uma produção de 2,2 milhões de toneladas de caulim, correspondente a 6,5 % da produção mundial (DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL, 2013).

A caulinita, de composição química Al<sub>2</sub>[Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>](OH)<sub>4</sub>, pertence à classe dos filossilicatos e se apresenta na forma de camadas, essas camadas são formadas pela sobreposição de folhas tetraédricas de sílica (SiO<sub>4</sub>) e folhas octaédricas de alumina Al<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>por ligações covalentes (Figura 1) e as camadas adjacentes são ligadas por ligações de hidrogênio (CHENG et al., 2012; TEIXEIRA-NETO; TEIXEIRA-NETO, 2009).

As camadas, também chamadas de lamelas, formam a estrutura bidimensional e caracteriza esse argilomineral como sendo 1:1, uma folha tetraédrica e uma octaédrica (CHENG et al., 2012; MATUSIK; KŁAPYTA; OLEJNICZAK, 2013). A caulinita apresenta suas lamelas organizadas nos eixos cristalográficos "a" e "b" e empilha-se no plano "c" (MELO; WYPYCH, 2009).

Conforme descrito por Spence e Kelleher (2012 apud SCHROEDER, 2002)<sup>1</sup>, a caulinita é "classificada como um silicato dioctaédrico porque apenas 2/3 dos sítios octaédricos disponíveis são preenchidos" (SPENCE; KELLEHER, 2012).

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> SCHROEDER P. A. **CMS Workshop Lectures: Teaching Clay Science**. vol. 11. Aurora: The Clay Mineral Society, 2002. 118–206 p



Figura 1 - Estrutura da Caulinita. Fonte: Cheng et al. (2012).

Este argilomineral é uma importante matéria-prima industrial e possui uma grande variedade de aplicações, devido a sua abundância natural e sua capacidade de ser quimicamente ou fisicamente modificado (AYODELE, 2013; KOOLI et al., 2015).

Dependendo da aplicação, Cheng et al. (2012), afirma que a caulinita é frequentemente modificada a partir do seu estado natural por tratamento físico ou químico (AYODELE, 2013; CHENG et al., 2012).

Os tratamentos mais utilizados para modificar a caulinita e melhorar suas propriedades para uma determinada aplicação são a intercalação, ativação ácida, ativação mecanoquímica e tratamento termoquímico (PANDA et al., 2010).

#### 3.2 MODIFICAÇÕES QUÍMICAS EM CAULINITA

3.2.1 Tratamento Térmico

No tratamento termoquímico as temperaturas de transição de fase dependem das propriedades físico-químicas da caulinita pura. A perda de massa que ocorre até 400 °C é um processo endotérmico e é atribuído a eliminação das moléculas de água adsorvidas na superfície externa da caulinita (CHENG et al., 2010; LENARDA et al., 2007).

Na faixa de temperatura de 450 °C a 650 °C ocorre o processo endotérmico de desidroxilação da caulinita, no qual a caulinita se transforma em metacaulinita (CHENG et al., 2012; LENARDA et al., 2007). Essa transformação é dividida em dois processos, no primeiro ocorre a perda de água estrutural e a destruição da estrutura das folhas da caulinita e no segundo processo ocorre a recombinação da alumina e da sílica para a formação da estrutura da metacaulinita (PTÁČEK et al., 2014).

O produto da desidroxilação é praticamente amorfo, com maior massa específica, porosidade e área superficial e se torna mais reativo em relação a caulinita (BELVER; BAÑARES MUÑOZ; VICENTE, 2002; LENARDA et al., 2007; ŠTUBŇA; VARGA; TRNÍK, 2006).

Na temperatura de 950 °C a 1000 °C ocorre um evento exotérmico no qual a metacaulinita é transformada em mulita, com estrutura de espinélio. A quantidade de metacaulinita transformada em mulita aumenta juntamente com o aumento da temperatura até atingir 1200 °C quando ocorre uma alteração drástica na estrutura do material, onde se tem uma mistura de mulita e cristobalita (CHENG et al., 2012; DJEMAI et al., 2001).

Cheng et al. (2012) descreve o comportamento térmico da caulinita pelas seguintes reações:

 $\begin{aligned} Al_2Si_2O_5(OH)_4 & \rightarrow Al_2O_3.2SiO_2 + 2H_2O \\ 2(Al_2O_3.2SiO_2) & \rightarrow 2Al_2O_3.3SiO_2 + SiO_2 \text{ (amorfo)} \\ 3(2Al_2O_3.3SiO_2) & \rightarrow 2(3Al_2O_3.2SiO_2) + 5SiO_2 \\ SiO_2 \text{ (amorfo)} & \rightarrow SiO_2 \text{ (cristobalita)} \end{aligned}$ 

#### 3.2.2 Ativação Ácida

A ativação ácida consiste na lixiviação das argilas com ácidos inorgânicos (clorídrico, sulfúrico, fosfórico e nítrico) ou orgânicos (acético, cítrico, oxálico e láctico) em determinadas condições (tempo e temperatura) (KOOLI et al., 2015).

Esse tratamento químico ocasiona muitas alterações na estrutura do aluminossilicato, provocando a desagregação das folhas da argila, eliminação de impurezas minerais e a dissolução das camadas externas (BELVER; BAÑARES MUÑOZ; VICENTE, 2002; LENARDA et al., 2007; PANDA et al., 2010).

Durante o processo ocorre a troca de cátions por H<sup>+</sup> enquanto Al<sup>3+</sup> e outros cátions são lixiviados dos sítios tetraédricos e octaédricos deixando os grupos SiO<sub>4</sub> intactos. Os íons octaédricos Al<sup>3+</sup> são preferencialmente libertados da estrutura da

caulinita conduzindo a formação de ligações AI-OH e Si-OH (BHATTACHARYYA; SEN GUPTA, 2007).

Na literatura, estudos relatam a formação de fosfato de alumínio, sendo na forma de dihidrogenofosfato de alumínio (Al(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>), decorrente da reação dos compostos de fosfato de alumínio, e pela formação de uma unidade polimérica tridimensional de Si-O-Al-O-P (CHARFI; DHOUIB SAHNOUN; BOUAZIZ, 2013; LE-PING et al., 2010).

A formação desta unidade polimérica ocorre entre a unidade tetraédrica de fosfato e a camada de AI – O da caulinita, formando assim uma rede tridimensional. O estudo de Lassinantti, Romagnoli e Gualtieri (2012) propôs em seu estudo que as partículas de caulinita ligam-se entre si por ligações de oxigênio com o alumínio e o fósforo em coordenação tetraédrica (LASSINANTTI GUALTIERI; ROMAGNOLI; GUALTIERI, 2015).

A ativação ácida resulta no aumento da área superficial, da porosidade, da reatividade e dos sítios ácidos (BELVER; BAÑARES MUÑOZ; VICENTE, 2002; HAI et al., 2015; PANDA et al., 2010). No entanto, alguns trabalhos relatam que a modificações química em caulinita por ativação ácida se torna um processo difícil devido as fortes ligações de hidrogênio entre as suas camadas adjacentes, tornando este argilomineral resistente a lixiviação ácida.

Para facilitar o processo de modificação por ativação ácida geralmente é utilizado o tratamento térmico previamente a ativação ácida. O alto teor de alumínio faz com que a caulinita se torne resistente a lixiviação ácida, no entanto quando passa pelo tratamento térmico a metacaulinita obtida tem mais suscetibilidade a lixiviação ácida (BELVER; BAÑARES MUÑOZ; VICENTE, 2002; LENARDA et al., 2007).

O tratamento térmico, transformando a caulinita em metacaulinita, torna termicamente mais estável e mais susceptível a ativação ácida. A ativação ácida em metacaulinita lixivia o alumínio, o magnésio, e os cátions de ferro da camada octaédrica e ainda de acordo com Bhattacharyya e Gupta (2007) aumenta a capacidade de adsorção (BHATTACHARYYA; SEN GUPTA, 2007).

A metacaulinita com ativação ácida vem sendo estudada para a utilização como geopolímeros, material inorgânico poroso, apresentando melhor desempenho que os geopolímeros alcalinos, com boas propriedades mecânicas, térmicas e

dielétricas (EDX; XU; DEVENTER, 2002; LASSINANTTI GUALTIERI; ROMAGNOLI; GUALTIERI, 2015; LE-PING et al., 2010).

3.2.3 Intercalação

A caulinita, devido a sua estrutura em camadas, pode ser modificada pela inserção de moléculas entres as suas camadas. Este processo é chamado de intercalação (FROST et al., 2000b), o qual resulta na expansão do espaçamento basal da caulinita.

O fenômeno de intercalação trata-se da incorporação química de uma molécula hóspede a unidade estrutural de um material cristalino (LOPES; DIAS; DA SILVA, 2003).

Segundo Frost et al. (2000), dependendo do ponto de interação que a molécula é inserida e da superfície da caulinita, a intercalação pode ocorrer por diversos mecanismos. Esse mecanismo depende da ruptura das ligações de hidrogênio entre as camadas e da substituição da molécula inserida (FROST et al., 2000b). Desta forma, "pode envolver (i) troca de cátions da camada interna, (ii) adsorção de moléculas polares por interações íon dipolo, (iii) ligação de hidrogênio, e (iv) protonação" (LOPES; DIAS; DA SILVA, 2003).

O processo de intercalação pode ser realizado por métodos diversos, tais como: intercalação mecanoquímica, intercalação por fusão, intercalação por solução, entre outras (FROST et al., 2003; SHEN; SIMON; CHENG, 2002)

Destaca-se a intercalação via solução, a qual baseia-se na adição de uma solução do composto a ser intercalado o material de silicato, resultando após agitação, na inserção do composto entre as camadas de silicato. Segundo Shen, Simon e Cheng (2002) "após a remoção do solvente, a estrutura mantem-se intercalada".

A intercalação de compostos orgânicos e inorgânicos na caulinita possui vasta aplicação científica e industrial (DENG; WHITE; DIXON, 2002). Existem inúmeros estudos que tratam sobre a modificação interlamelar da caulinita, portanto, a ênfase é dada aos processos de intercalação (MATUSIK; KŁAPYTA; OLEJNICZAK, 2013).

Seu espaçamento basal é de aproximadamente 7,2 Å e as ligações de hidrogênio entre as camadas adjacentes impedem a sua expansão, porém, quando a caulinita passa por alguma modificação química, o espaçamento basal pode ser expandido, aumentando para uma faixa de 10,0 a 14,7 Å, dependendo do tamanho e do arranjo das moléculas inseridas (LAPIDES; YARIV, 2009; LOPES; DIAS; DA SILVA, 2003).

As moléculas que são inseridas durante o processo de intercalação podem quebrar as ligações de interação existentes entre as camadas da caulinita, podendo ocorrer a formação de interações de hidrogênio com as hidroxilas e com os oxigênios da superfície interna (LAPIDES; YARIV, 2009).

#### 3.2.3.1 Caulinita Intercalada com Fosfato de Potássio

Os estudos que relatam sobre os complexos de intercalação de caulinita com fosfato trazem aplicações distintas, tais como a adsorção de íons metálicos (ADEBOWALE; UNUABONAH; OLU-OWOLABI, 2005), melhoramento das propriedades mecânicas e térmicas de materiais fabricados com caulinita (CHARFI; DHOUIB SAHNOUN; BOUAZIZ, 2013), tratamento eletroquímico de águas residuais (MA; WANG; WANG, 2007), e aplicação de fertilizantes de liberação lenta (ZHANG; TONGAMP; SAITO, 2011).

Segundo Charfi, Dhouib e Bouaziz (2013), os aditivos de fosfato mais indicados para a intercalação em caulinita são o ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), o fosfato de potássio monohidratado (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>), o fosfato de potássio bibásico (K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>) e fosfato de potássio (K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), devido as forças de ligações e do poder básico dos íons de fosfato, do ponto de fusão elevado e por possuir baixa toxicidade (CHARFI; DHOUIB SAHNOUN; BOUAZIZ, 2013).

3.2.3.2 Caulinita Intercalada com Acetato de Potássio

O acetato de potássio (CH<sub>3</sub>COOK) é um composto orgânico que pode ser usado como fonte de intercalação. Ele pode ser imobilizado nas lamelas pela reação de substituição com inserção indireta das moléculas orgânicas, fazendo com que aumente a distância interlamelar do material, melhorando assim suas propriedades (GUERRA; AIROLDI; DE SOUSA, 2008).

Conforme descrito por Frost et al., 2000) a reação de intercalação da caulinita com acetato de potássio ocorre com facilidade, resultando na interação de hidrogênio entre o íon acetato e as hidroxilas na superfície interna da caulinita.

Tem-se um grande interesse na utilização da caulinita com acetato de potássio em diferentes aplicações pois o acetato de potássio é um dos reagentes mais comuns e quando intercalado em caulinita proporciona um maior espaçamento basal (FROST et al., 2000a; MAKÓ; RUTKAI; KRISTÓF, 2010).

Estudos relatam que na intercalação de caulinita com acetato de potássio, o potássio fica preso nos orifícios da superfície tetraédrica da caulinita e a água forma uma monocamada entre os íons acetato localizados entre os grupos de hidroxila e o espaço interlamelar da superfície octaédrica da caulinita (CHENG et al., 2015).

O complexo de intercalação de acetato com caulinita, de acordo com Cheng et al., 2015) é formado pela expansão da caulinita com o acetato de potássio e as moléculas de água, e ainda, o acetato de potássio possui próton doador e próton receptor facilitando a intercalação (CHENG et al., 2012).

O íon etil tem a capacidade de próton receptor e pode formar ligações de hidrogênio com a folha de alumina da caulinita através do par de elétrons do grupo CO, já o íon de potássio se encaixa na cavidade ditrigonal da folha tetraédrica de sílica (CHENG et al., 2012).

#### 4 MÉTODOS

#### 4.1 METODOLOGIA

4.1.1 Preparo da amostra

A caulinita utilizada é proveniente do Rio Capim do estado do Pará - Brasil. A caulinita foi seca em estufa a 100 °C durante 2 horas, posteriormente, foi triturada e peneirada em peneira de 80 mesh.

4.1.2 Tratamento Térmico

A caulinita foi submetida ao tratamento térmico em forno a uma temperatura de 600 °C durante 4 horas.

#### 4.1.3 Ativação Ácida

A ativação ácida foi realizada utilizando ácido fosfórico (Alphatec, 85 %) em duas concentrações, 5 e 10 mol L<sup>-1</sup>.

O tratamento consistiu na lixiviação da caulinita com ácido fosfórico na proporção de 4:1 (ácido fosfórico:caulinita). O processo foi realizado sob refluxo a uma temperatura de 110 °C durante 2 horas. Após o término, a reação foi imediatamente arrefecida pela adição de água gelada.

A solução com a caulinita foi filtrada e lavada com água destilada a fim de remover o ácido não consumido. Posteriormente, as amostras foram secas em estufa a 110 °C por 12 horas. Decorrido o período de secagem, foram trituradas com almofariz e pistilo de ágata.

#### 4.1.3 Intercalação com Fosfato e Acetato de Potássio

A intercalação foi realizada com fosfato de potássio monobásico (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>), fosfato de potássio bibásico (K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>) em concentrações de 10, 20 e 30 % e com e acetato de potássio (CH<sub>3</sub>COOK) em concentrações de 20 e 30 %.

A intercalação com as duas fontes de fosfato de potássio foi realizada nas amostras de caulinita pura (C0), caulinita ativada com solução de ácido fosfórico a 5 mol L<sup>-1</sup> (C5), caulinita ativada com solução de ácido fosfórico a 10 mol L<sup>-1</sup> (C10), metacaulinita ativada com solução ácido fosfórico a 5 mol L<sup>-1</sup> (CT5) e metacaulinita ativada com solução de ácido fosfórico a 10 mol L<sup>-1</sup> (CT10). Já a intercalação com acetato de potássio foi realizada apenas nas amostras de caulinita pura (C0), caulinita ativada com solução de ácido fosfórico a 5 mol L<sup>-1</sup> (C5) e caulinita ativada com solução de ácido fosfórico a 10 mol L<sup>-1</sup> (C5) e caulinita ativada com solução de ácido fosfórico a 10 mol L<sup>-1</sup> (C5) e caulinita ativada com solução de ácido fosfórico a 5 mol L<sup>-1</sup> (C5) e caulinita ativada com solução de ácido fosfórico a 10 mol L<sup>-1</sup> (C10).

A intercalação foi realizada por via úmida, para cada 20 gramas de amostra foram adicionados 400 mL de solução. As amostras foram agitadas em agitador magnético durante 24 horas e depois filtradas. Posteriormente, foram levadas a estufa a 110 °C por 24 horas. As amostras secas foram moídas em gral e pistilo de ágata.

#### 4.2 FLUXOGRAMA



O fluxograma da Figura 2 apresenta os passos realizados na metodologia e os códigos das amostras obtidas. Figura 2 – Fluxograma da metodologia utilizada.

## 4.3 TÉCNICAS DE ANÁLISE E CARACTERIZAÇÃO

As amostras obtidas e os reagentes sólidos foram caracterizadas por Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (IVTF), Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) e Análise Termogravimétrica (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTG). As amostras com intercalação de acetato de potássio (KAc) não foram analisadas por análise térmica devido à grande demanda de utilização do equipamento.

As amostras de caulinita com os diferentes tratamentos realizados, C0, C5, C10, CT, CT5 e CT10, foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e pela Análise Textural por Adsorção/Dessorção de N<sub>2</sub> (BET).

4.2.1 Difração de Raios X (DRX)

As análises de Difração de Raios X foram realizadas no laboratório do Departamento de Mecânica da UTFPR, campus Curitiba, em um difratômetro da Shimadzu, modelo XRD 7000. As medidas foram feitas no modo de varredura passo-a-passo com passos de 0,02° no alcance de 5° a 60° de 2θ com radiação Cu Kα.

4.2.2 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (IVTF)

A caracterização por Espectroscopia de IVTF foi realizada na Central de Análises da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, campus Pato Branco, em um espectrofotômetro Perkin Elmer, modelo Frontier. Cerca de 1 mg de amostra foi homogeneizada com aproximadamente 99 mg de brometo de potássio (KBr) de grau espectroscópico, ambos previamente secos para a confecção das pastilhas a serem analisadas.

Os espectros foram registrados no modo de transmitância na faixa de 4000 cm<sup>-1</sup> a 400 cm<sup>-1</sup> com resolução de 2 cm<sup>-1</sup> e acumulação de 16 varreduras.

4.2.3 Análise Térmica (TG-DTG)

A análise térmica foi realizada pela Central de Análises, no Laboratório de Análise Térmica (LAT) da UTFPR, campus Pato Branco. A análise foi conduzida em um analisador TA Instruments, modelo SDT Q-600, analisador simultâneo das técnicas de Termogravimetria e Termogravimetria Derivada (TG-DTG). As análises foram analisadas em um porta-mostra de α-alumina, com atmosfera de ar sintético em um intervalo de temperatura de 30 °C a 1100 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>.

4.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva

As micrografias por MEV e a composição química por EDS das amostras foram realizadas no laboratório de materiais e compostos inorgânicos da UNICENTRO – Guarapuava em um microscópio eletrônico de varredura Hitachi TM3000 com espectrômetro de energia dispersiva swiftED3000 acoplado e parte das amostras no laboratório do Departamento de Mecânica da UTFPR, campus Curitiba em um microscópio eletrônico de varredura Zeiss, modelo EVO-MA15.

As análises foram conduzidas com uma tensão de 15 kV e com uma ampliação de 500 vezes. Os componentes principais analisados foram silício, alumínio, fósforo e potássio. Pela análise de EDS foi possível obter os resultados de porcentagem atômica aproximada (% at.) para a análise qualitativa das amostras.

4.2.5 Análise Textural por Adsorção/Dessorção de N2 – Método de BET

As isotermas de adsorção de N<sub>2</sub> foram obtidas em um analisador de sorção de gás QUANTACHROME, modelo NOVA 2000e. As amostras foram degaseificadas à 250 °C sob vácuo durante três horas e conduzidas sob temperatura de nitrogênio líquido (77 K).

A área superficial foi estimada por meio de adsorção de gás nitrogênio na superfície das amostras, os resultados obtidos de adsorção serão apresentados na forma de isotermas de Brunauer, Emmett e Taller (BET) e as análises de volume e tamanho de poro foram realizadas pelo modelo de Barrett-Joyner-Halenda (BHJ).

#### **5 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

#### 5.1 ANÁLISE QUALITATIVA DAS AMOSTRAS DE CAULINITA MODIFICADA

As amostras de caulinita modificadas pelos processos de tratamento térmico, ativação ácida e intercalação foram analisadas em relação à sua composição química pela técnica de EDS. A quantificação dos elementos presentes nas amostras em função da porcentagem atômica (% at.) está apresentada nas Tabelas 1, 2 e 3, separadas de acordo com o tratamento realizado.

Amostra*	Alumínio	Silício	Fósforo	Potássio
C0	50,21	49,79	-	-
CK10	49,26	47,72	0,88	2,13
CK210	48,87	47,09	1,37	2,66
CK20	47,91	47,28	2,17	2,61
CK220	43,32	42,57	3,89	10,22

Tabela 1 – Composição da caulinita pura e da caulinita com intercalação.

CK230	34,79	35,58	8,15	21,47
01/000	04,71		-,	
CK30	38.11	38.08	5.77	18.04

<sup>\*</sup> C0: caulinita pura; CK10: caulinita intercalada com K a 10%; CK210: caulinita intercalada com K2 a 10%; CK20: caulinita intercalada com K a 20%; CK220: caulinita intercalada com K2 a 20%; CK30: caulinita intercalada com K a 30%; CK230: caulinita intercalada com K2 a 30%.

Observa-se por meio da Tabela 1 que a caulinita pura absorve pequenas quantidades de fósforo e potássio, não tendo alterações significativas na sua estrutura, como será comprovado pelas técnicas de IVTF e DRX.

Devido às fortes interações que a caulinita possui entre suas camadas, pode-se considerar que as pequenas quantidades de fósforo e potássio apenas ficaram absorvidos na sua superfície, no qual de acordo com Cheng et al. (2010) a interação com a superfície extrema da caulinita é uma outra possibilidade de inserção de moléculas. Esse fato também observado e relatado por Unuabonah et al. (2010).

As porcentagens atômicas de fósforo e potássio aumentaram gradativamente com o aumento da concentração das soluções utilizadas no processo de intercalação, e comparando os dois reagentes utilizados verifica-se que o fosfato de potássio bibásico teve porcentagens atômicas maiores em relação ao fosfato de potássio monobásico nas mesmas condições.

Após o tratamento ácido a caulinita apresentou porcentagens atômicas de fósforo maiores em relação a caulinita pura, como pode ser observado na Tabela 2.

Tabela 2 – Composição da caulinita com ativação ácida e com intercalação.					
Amostra*	Alumínio	Silício	Fósforo	Potássio	
C0	50,21	49,79	-	-	
C5	39,55	47,30	13,34	-	
C10	26,17	41,14	32,69	-	
C5K10	35,32	53,57	3,67	7,43	
C5K210	33,91	49,71	9,43	6,99	
C5K20	33,27	47,18	5,53	14,02	
C5K220	27,77	40,38	17,35	14,49	
C5K30	27,19	38,52	9,91	24,38	
C5K230	24,21	37,98	20,55	17,38	
C10K10	20,91	53,07	10,57	15,45	
C10K210	5,78	69,82	15,83	8,97	
C10K20	20,27	46,98	12,05	20,70	
C10K220	12,88	32,01	30,79	24,30	
C10K30	18,51	46,16	11,40	23,92	
C10K230	2,69	45,41	22,53	29,36	

\* C5: caulinita com ativação de ácido fosfórico a 5 mol L<sup>-1</sup>; C10: caulinita com ativação de ácido fosfórico a 10 mol L<sup>-1</sup>; C5K10: caulinita intercalada com K a 10%; C5K210: caulinita intercalada com

K2 a 10%; C5K20: caulinita intercalada com K a 20%; C5K220: caulinita intercalada com K2 a 20%; C5K30: caulinita intercalada com K a 30%; C5K230: caulinita intercalada com K2 a 30%; C10K10: caulinita intercalada com K a 10%; C10K210: caulinita intercalada com K2 a 10%; C10K20: caulinita intercalada com K a 20%; C10K220: caulinita intercalada com K2 a 20%; C10K30: caulinita intercalada com K a 30%; C10K230: caulinita intercalada com K2 a 30%.

O ácido fosfórico utilizado na ativação ácida influenciou no aumento das porcentagens atômicas de fósforo, mas em geral, esse processo facilitou a inserção das fontes de fósforo e potássio na caulinita.

As % at. de fósforo e potássio de todas as amostras aumentaram conforme o aumento das concentrações das soluções utilizadas no processo de intercalação. Apenas a % at. de fósforo para as amostras C10K30 e C10K230 apresentaram valores próximos mas inferiores as das amostras com intercalação a 20%.

Pelo fato técnica de EDS ser uma análise pontual e a composição dos materiais pode não ser a mesma em toda sua extensão, pode ter ocorrido essa diferença de comportamento na % at.

Comparando as duas fontes de fósforo e potássio utilizado na intercalação, pode-se verificar que o K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> teve % at. de fósforo maiores que o KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> e as % at. de potássio foram, de modo geral, menores para o K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, no entanto, com valores bem próximos das amostras com KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, apenas as amostras com ativação ácida a 10 mol L<sup>-1</sup> e intercalação a 20 e 30% tiveram % at. de potássio maiores para a intercalação com K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>.

O teor de alumínio diminui após a ativação ácida, sendo mais significativa para a ativação ácida com ácido fosfórico a 10 mol L<sup>-1</sup>. De acordo com Bhattacharyya e Gupta (2007), essa diminuição é decorrente da lixiviação dos íons de alumínio da estrutura da caulinita. A diminuição da % at. de alumínio também será comprovada pelas técnicas de DRX e IVTF.

Com o tratamento térmico, a caulinita transformada em metacaulinita não apresenta perda na % at. de alumínio em relação a caulinita pura, como pode ser verificado na Tabela 3. Conforme descrito por Ptáček et al., (2014), urante o tratamento térmico a 600 °C ocorre apenas a desidroxilação da caulinita e a reordenação da sua estrutura, não ocorrendo a desaluminação.

Amostra*	Alumínio	Silício	Fósforo	Potássio
C0	50,21	49,79	-	-
СТ	49,79	50,21	-	-
CT5	18,98	78,89	2,13	-
CT10	9,55	69,23	21,17	-
CT5K10	19,97	71,12	6,00	2,89
CT5K210	19,10	66,13	3,78	10,99
CT5K20	12,49	59,10	7,23	21,19
CT5K220	9,05	41,68	25,69	23,57
CT5K30	11,52	50,24	10,19	28,05
CT5K230	12,64	51,22	17,74	18,40
CT10K10	11,72	54,61	23,89	9,78
CT10K210	10,75	53,17	16,49	19,59
CT10K20	19,35	49,17	8,08	23,40
CT10K220	16,01	29,43	34,73	19,83
CT10K30	22,35	55,05	6,07	16,52
CT10K230	1,59	36,79	29,98	31,64

Tabela 3 – Composição da metacaulinita com ativação ácida e com intercalação.

\* CT: metacaulinita; CT5: metacaulinita com ativação de ácido fosfórico a 5 mol L<sup>-1</sup>; CT10: metacaulinita com ativação de ácido fosfórico a 10 mol L<sup>-1</sup>; CT5K10: caulinita intercalada com K a 10%; CT5K210: caulinita intercalada com K2 a 10%; CT5K20: caulinita intercalada com K a 20%; CT5K220: caulinita intercalada com K2 a 20%; CT5K30: caulinita intercalada com K a 30%; CT5K230: caulinita intercalada com K2 a 30%; C10K10: caulinita intercalada com K a 10%; C10K210: caulinita intercalada com K2 a 20%; C10K20: caulinita intercalada com K a 30%; C10K230: caulinita intercalada com K a 30%; C10K230: caulinita intercalada com K a 30%; C10K20: caulinita intercalada co

No entanto, a metacaulinita após a ativação ácida apresenta % at. de alumínio inferiores que as amostras com apenas ativação ácida, comprovando assim que a metacaulinita é mais reativa e mais suseptível a ativação ácida (ŠTUBŇA; VARGA; TRNÍK, 2006).

As % at. de fósforo nas amostras CT5 e CT10 também foram inferiores em relação as amostras C5 e C10 (sem tratamento térmico). Isso pode ser explicado devido ao tratamento térmico ter aumentado o volume de poros, como observado pelas análises texturais (BET), não sendo capaz de reter o fósforo na sua estrutura. Pode ser também decorrente da maior diminuição dos grupos hidroxilas nas amostras com os dois tratamentos como visto por IVTF, diminuindo assim o número de centros que o fosfato poderia se coordenar.

De acordo com Cheng et al., (2012), a diminuição dos grupos hidroxilas após o tratamento térmico entre 400 a 600 °C ocorre devido ao processo de desidroxilação. Esse processo pode ser explicado por dois mecanismos de reação, homogêneo e heterogêneo, e resulta na formação de moléculas de água que se difundem até serem eliminadas. Comparando as % at. de fósforo e potássio das amostras da Tabela 3 com as amostras da Tabela 2 (sem tratamento térmico), observou-se que as amostras com KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> teve as % at. de fósforo maiores, apenas as amostras CT10K20 e CT10K30 tiveram uma leve diminuição.

Para a intercalação com K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, em geral, também ocorreu um aumento nas % at. de fósforo, no entanto, para as amostras CT5K210 e CT5K230 ocorreu uma diminuição nas % at. de fósforo.

Em relação as % at. de potássio verificou-se que nas amostras com intercalação de KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> ocorreu uma diminuição, só as amostras CT5K20 e CT10K20 não seguiram esse comportamento. Já entre as amostras com intercalação de K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, apenas uma amostra (CT10K220) diminuiu a % at. de potássio.

Observando a % at. de silício em todas as amostras (Tabela 1, 2 e 3) podese verficar que se mantém em 50 %, apresentando pequenas variações. Esse comportamento se deve a diminuição na porcentagem de alumínio e/ou a variação decorrente da adição de fontes de fósforo e potássio, e ainda, pela composição dos materiais não ser a mesma em toda a extensão do sólido, e sendo a análise de EDS um tipo de análise pontual, apenas partes da amostra são observadas. Pois, conforme descrito por Bhattacharrya e Gupta (2007), os grupos de SiO<sub>4</sub> se mantém intactos após a ativação ácida.

A composição das amostras de caulinita com ativação ácida e intercalação com acetato de potássio está representada na Tabela 4.

Amostra*	Alumínio	Silício	Potássio
C0	50,21	49,79	-
CKAc20	50,36	48,83	0,81
CKAc30	49,86	49,32	0,82
C5KAc20	31,80	45,42	22,78
C5KAc30	30,25	42,39	27,35
C10KAc20	18,86	58,97	22,17
C10KAc30	15,90	49,90	34,20

#### Tabela 4 – Composição da caulinita com ativação ácida e intercalação de acetato de potássio.

\* CKAc20: caulinita pura intercalada com acetato de potássio a 20%; CKAc30: caulinita pura intercalada com acetato de potássio a 30%; C5KAc20: caulinita com ativação de ácido fosfórico a 5 mol L<sup>-1</sup> e intercalada com acetato de potássio a 20%; C5KAc30: caulinita com ativação de ácido fosfórico a 5 mol L<sup>-1</sup> e intercalada com acetato de potássio 30%; C10KAc20: caulinita com ativação de ácido fosfórico a 10 mol L<sup>-1</sup> e intercalada com acetato de potássio a 20%; C10KAc30: caulinita com ativação de ácido fosfórico a 10 mol L<sup>-1</sup> e intercalada com acetato de potássio a 20%; C10KAc30: caulinita com ativação de ácido fosfórico a 10 mol L<sup>-1</sup> e intercalada com acetato de potássio a 20%; C10KAc30: caulinita com ativação de ácido fosfórico a 10 mol L<sup>-1</sup> e intercalada com acetato de potássio a 20%; C10KAc30: caulinita com ativação de ácido fosfórico a 10 mol L<sup>-1</sup> e intercalada com acetato de potássio a 20%; C10KAc30: caulinita com ativação de ácido fosfórico a 10 mol L<sup>-1</sup> e intercalada com acetato de potássio a 20%; C10KAc30: caulinita com ativação de ácido fosfórico a 10 mol L<sup>-1</sup> e intercalada com acetato de potássio a 20%; C10KAc30: caulinita com ativação de ácido fosfórico a 10 mol L<sup>-1</sup> e intercalada com acetato de potássio a 30%.

Observa-se através da Tabela 4 que o processo de intercalação com o CH<sub>3</sub>COOK na caulinita pura não ocasiona a desaluminação, no entanto, quando é realizado a ativação ácida antes de realizar a intercalação ocorre a lixiviação do alumínio, diminuindo a % at. de alumínio, sendo que quanto maior a concentração do ácido e maior a concentração da solução de intercalação menor é a % at. de alumínio.

A % at. de silício se mantém praticamente a mesma para todas as amostras, conforme visto, também nas intercalações com outras fontes.

O potássio proveniente do CH<sub>3</sub>COOK aparece em pequena quantidade nas amostras sem ativação ácida e nas amostras com a ativação ácida tem um aumento significativo.

A % at. de potássio nas amostras com a ativação ácida aumenta com o aumento da concentração do ácido fosfórico utilizado na ativação ácida e com o aumento da concentração da solução de CH<sub>3</sub>COOK. Este fato também foi observado pelas análises de DRX.

#### 5.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Os difratogramas obtidos pela técnica de DRX são mostrados a seguir e em grupos de amostras de acordo com os diferentes tratamentos realizados.

Na Figura 3 são apresentados os difratogramas da caulinita e da metacaulinita pura e dos materiais obtidos após a ativação ácida.



**Figura 3 – Difratogramas da caulinita pura e dos tratamentos realizados.** \* C0: caulinita pura; C5: caulinita com ativação de ácido fosfórico a 5 mol L<sup>-1</sup>; C10: caulinita com ativação de ácido fosfórico a 10 mol L<sup>-1</sup>; CT5: metacaulinita com ativação de ácido fosfórico a 5 mol L<sup>-1</sup>; CT10: metacaulinita com ativação de ácido fosfórico a 10 mol L<sup>-1</sup>.

No difratograma da C0 pode-se observar picos agudos e bem definidos, indicando um argilomineral com alto grau de cristalinidade (GARDOLINSKI; LAGALY, 2005). Apresenta dois picos característicos de caulinita, em aproximadamente 12º e 25º de 20 correspondente a reflexão de [00I], indicando a sua principal característica, seu perfil lamelar. Os outros picos observados no difratograma variam de acordo com a origem da caulinita (AYODELE, 2013; PANDA et al., 2010).

Após o tratamento ácido verifica-se uma diminuição na intensidade dos picos característicos, decorrente da desordem estrutural causada pela perda do alumínio após o tratamento ácido (AYODELE, 2013; PANDA et al., 2010). Comprovando assim o que foi verificado pela técnica de EDS.

A região de 20 a 30° de 2θ para as amostras de caulinita tratada termicamente a 600 °C, com ativação ácida a 5 e a 10 mol L<sup>-1</sup>, CT5 e CT10, respectivamente, mostra que a caulinita passou de uma fase altamente cristalina para fase amorfa, se transformando em metacaulinita. Chakchouk, Samet e Mnif

(2006) relataram que a temperatura de 600 °C é suficiente para que ocorra a desidroxilação da caulinita para obter a metacaulinita.

A desordem estrutural da caulinita ocorreu mais significativamente para as amostras que foram submetidas aos dois tratamentos: térmico e ácido. Nestas amostras, CT5 e CT10, foi possível observar na região de 20º a 28º de 2θ a formação de fosfato de alumínio (AIPO<sub>4</sub>) pela formação de uma unidade polimérica tridimensional de Si-O-AI-O-P (LE-PING et al., 2010; SAHNOUN; BOUAZIZ, 2012).

Nos difratogramas da Figura 4 tem-se as amostras de caulinita com a inserção das fontes de potássio sem nenhum tratamento.



Figura 4 – Difratogramas da caulinita pura com intercalação de fosfato de potássio monobásico (a) e fosfato de potássio bibásico (b).

\* C0: caulinita pura; K: fosfato de potássio monobásico; CK10: caulinita intercalada com K a 10%; CK20: caulinita intercalada com K a 20%; CK30: caulinita intercalada com K a 30%; K2: fosfato de potássio bibásico; CK210: caulinita intercalada com K2 a 10%; CK220: caulinita intercalada com K2 a 20%; CK230: caulinita intercalada com K2 a 30%.

É possível observar que o perfil de difração se manteve praticamente o mesmo para a caulinita pura e para as amostras com a inserção das fontes de potássio e na análise qualitativa dessas amostras foram observadas quantidades de fósforo e potássio significativamente inferiores em relação as amostras com tratamento. Desta maneira, verifica-se que a inserção das fontes de potássio não proporcionou mudanças estruturais significativas.

As amostras CK10, CK210 e CK20 apresentaram picos na região de 24º de 2θ, indicando a presença de fosfato de potássio na estrutura da caulinita. Já as

amostras com CK30, CK220 e CK230 com concentrações maiores de fosfato de potássio monobásico e bibásico não apresentaram o pico nessa região.

Nos difratogramas da caulinita tratada com ácido fosfórico 5 mol L<sup>-1</sup> representados na Figura 5 pode-se observar que ocorreu uma diminuição das intensidades dos picos característicos da caulinita devido a lixiviação ácida.



**Figura 5 - Difratogramas da caulinita com ativação de ácido fosfórico 5 mol L**<sup>-1</sup> **e com intercalação de fosfato de potássio monobásico (a) e fosfato de potássio bibásico (b).** \* C0: caulinita pura; K: fosfato de potássio monobásico; C5K10: caulinita intercalada com K a 10%; C5K20: caulinita intercalada com K a 20%; C5K30: caulinita intercalada com K a 30%; K2: fosfato de potássio bibásico; C5K210: caulinita intercalada com K2 a 10%; C5K20: caulinita intercalada com K2 a 20%; C5K230: caulinita intercalada com K2 a 30%.

Nos difratogramas da Figura 5 (a) é possível verificar que há presença de fosfato de potássio monobásico nas amostras intercaladas pois observa-se em 24°, 30° e 31° de 20, picos característicos de fosfato de potássio monobásico, sendo que estes aumentam com o aumento da concentração do ácido usado na ativação ácida, corroborado os resultados de EDS, que apresentaram maiories % at de fósforo e potássio após a ativação ácida.

Pode-se observar ainda em aproximadamente 27º de 2θ a formação de uma nova fase AI(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, proveniente da reação dos compostos de fosfato com o alumínio. Esta nova fase evidencia-se na amostra C5K10 e aumenta a intensidade com o aumento da concentração do ácido utilizado na ativação ácida (CHARFI; DHOUIB SAHNOUN; BOUAZIZ, 2013).

Nos difratogramas da Figura 5 (b) também verifica-se a presença de picos característicos do fosfato de potássio bibásico, tais picos apresentam-se em 17°, 24°, 30° de 2θ e ainda verifica-se também a formação de AI(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> em 27° de 2θ.

Com o aumento da concentração do ácido na ativação ácida observa-se na Figura 6, que os picos característicos de fosfato de potássio se tornam mais significativos e os picos característicos da caulinita diminuem a intensidade com a intercalação com fosfato de potássio monobásico, e na intercalação com fosfato de potássio bibásico praticamente desaparecem.



**Figura 6 – Difratogramas da caulinita com ativação de ácido fosfórico 10 mol L**<sup>-1</sup> **e com intercalação de fosfato de potássio monobásico (a) e fosfato de potássio bibásico (b).** \* C0: caulinita pura; K: fosfato de potássio monobásico; C10K10: caulinita intercalada com K a 10%; C10K20: caulinita intercalada com K a 20%; C10K30: caulinita intercalada com K a 30%; K2: fosfato de potássio bibásico; C10K210: caulinita intercalada com K2 a 10%; C10K220: caulinita intercalada com K2 a 20%; C10K230: caulinita intercalada com K2 a 30%.

Os difratogramas da Figura 6 (a) apresentam picos referentes ao fosfato de potássio monobásico no ângulo de 24°, 30°, 31°, 45° e 55° de 20 e a formação de AI(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) em 27° de 20. Esses picos são ainda mais evidentes na amostra com intercalação a 30 %.

Da mesma forma, observa-se uma maior ocorrência de picos referentes ao fosfato de potássio bibásico na Figura 6 (b). Os picos se encontram em 17°, 24°, 30°, 31°, 38° e 48° de 2θ e aumentam sua intensidade com o aumento da concentração do fosfato de potássio bibásico.

Nas Figuras 7 e 8 são apresentadas as amostras que foram submetidas ao tratamento térmico (metacaulinita) antes da ativação ácida. Verifica-se que após esses tratamentos, as amostras apresentaram características amorfas.



**Figura 7 - Difratogramas da metacaulinita com ativação de ácido fosfórico 5 mol L**<sup>-1</sup> **e com intercalação de fosfato de potássio monobásico (a) e fosfato de potássio bibásico (b).** \* CT: metacaulinita; CT5K10: caulinita intercalada com K a 10%; CT5K20: caulinita intercalada com K a 20%; CT5K30: caulinita intercalada com K a 30%; CT5K210: caulinita intercalada com K2 a 10%; CT5K220: caulinita intercalada com K2 a 20%; CT5K230: caulinita intercalada com K2 a 30%.

Após o tratamento térmico e a ativação ácida, verifica-se que ocorre a desestruturação da caulinita e os picos referentes ao fosfato de potássio se tornam mais evidentes em 24°, 30°, 31°, 45° e 55° de 2θ para o fosfato de potássio monobásico e em 17°, 24°, 30°, 31°, 38° e 48° de 2θ para o fosfato de potássio bibásico.

Observa-se nos difratogramas (a) da Figura 7, os picos referentes ao fosfato de potássio monobásico e a formação AI(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>), nos difratogramas (b) também verifica-se a presença dos picos característicos do fosfato de potássio bibásico.

Mesmo com os picos característicos do fosfato mais evidentes os difratogramas da metacaulinita possuem o mesmo comportamento que os difratogramas da caulinita com as mesmas ativações, no entanto, de acordo com a análise qualitativa feita por EDS verificou-se que as amostras que não foram submetidas ao tratamento térmico tiveram maiores porcentagens dos componentes de fosfato.

Na Figura 8 verifica-se o mesmo comportamento da Figura 7, tendo como diferença o aumento da concentração do ácido, o qual diminui ainda mais a

intensidade dos picos característicos da caulinita e fica mais evidente os picos referentes ao fosfato de potássio inseridos na estrutura da caulinita.



**Figura 8 - Difratogramas da metacaulinita com ativação de ácido fosfórico 10 mol L**<sup>-1</sup> **e com intercalação de fosfato de potássio monobásico (a) e fosfato de potássio bibásico (b).** \* CT: metacaulinita pura; K: fosfato de potássio monobásico; C10K10: caulinita intercalada com K a 10%; C10K20: caulinita intercalada com K a 20%; C10K30: caulinita intercalada com K a 30%; K2: fosfato de potássio bibásico; C10K210: caulinita intercalada com K2 a 10%; C10K20: caulinita intercalada com K2 a 20%; C10K230: caulinita intercalada com K2 a 30%.

Contudo, pode-se verificar que o perfil de difração das amostras de caulinita modificadas com fontes de fósforo e potássio praticamente se mantiveram em relação a caulinita pura, ou seja, não ocorreu deslocamento dos picos.

As mudanças que ocorreram podem ser atribuídas a diminuição nas intensidades dos picos característicos da caulinita devido a sua desestruturação, a presença de picos característicos das fontes de fósforo e potássio e a formação de novas fases decorrentes de ligações do potássio com o alumínio e o silício da caulinita.

Esse fato também foi verificado por Unuabonah et al. (2010), neste estudo, relatam que estas modificações ocorrem sem alterar o espaçamento na estrutura de rede do mineral.

Diferentemente do que ocorre quando a caulinita é tratada com o acetato de potássio, no qual apenas com a ativação ácida, sem tratamento térmico, verifica-se que ocorreu a intercalação do acetato de potássio na estrutura da caulinita. Fato

este observado por DRX, Figura 9, pela formação do pico referente ao produto de intercalação na região de 6º de 2θ.



Figura 9 – Difratogramas da caulinita com ativação de ácido fosfórico e com intercalação de acetato de potássio.

\* C0: caulinita pura; CKAc20: caulinita pura intercalada com acetato de potássio a 20%; CKAc30: caulinita pura intercalada com acetato de potássio a 30%; C5KAc20: caulinita com ativação de ácido fosfórico a 5 mol L<sup>-1</sup> e intercalada com acetato de potássio a 20%; C5KAc30: caulinita com ativação de ácido fosfórico a 5 mol L<sup>-1</sup> e intercalada com acetato de potássio 30%; C10KAc20: caulinita com ativação de ácido fosfórico a 10 mol L<sup>-1</sup> e intercalada com acetato de potássio a 20%; C10KAc20: caulinita com ativação de ácido fosfórico a 10 mol L<sup>-1</sup> e intercalada com acetato de potássio a 20%; C10KAc30: caulinita com ativação de ácido fosfórico a 10 mol L<sup>-1</sup> e intercalada com acetato de potássio a 20%; C10KAc30: caulinita com ativação de ácido fosfórico a 10 mol L<sup>-1</sup> e intercalada com acetato de potássio a 30%.

O pico referente ao produto de intercalação aparece apenas nas amostras com a ativação ácida, nas amostras em que a caulinita pura foi submetida ao processo de intercalação, CAC20 e CAC30, não ocorreu a presença desse pico.

Pela análise qualitativa por EDS, verificou-se porcentagens pouco significativas de potássio nestas amostras, corroborando os resultados obtidos por DRX.

A perda da intensidade dos picos das amostras intercaladas, de acordo com Cheng et al. (2010), sugere que a caulinita bem cristalizada sofre degradação estrutural.

Observa-se que nas amostras em que ocorreu a intercalação, o pico característico da caulinita, 25º de 20 ainda está presente, indicando que não houve alteração na estrutura das lamelas da caulinita, somente o distanciamento destas com a intercalação do KAc.

Com os resultados obtidos para a intercalação com KAc por DRX é possível determinar o índice de reação (IR) da intercalação e a distância interlamelar pela Lei de Bragg. O IR é obtido pela equação 1, onde li(001) é a intensidade do pico do intercalado e lk(001) é a intensidade do pico de caulinita.

$$IR = \frac{Ii_{(00I)}}{Ik_{(00I)} + Ii_{(00I)}} \times 100$$
(1)

Para os cálculos da distância lamelar foi utilizada a Lei de Bragg (Equação 2), onde d é a distância lamelar, λ o comprimento de onda da fonte do feixe de raios X incidente e n é um número inteiro.

$$2d \ sen\sigma = n\lambda \tag{2}$$

Com o auxílio das Equações 1 e 2, juntamente com a análise da Figura 9, foi possível calcular a porcentagem de intercalação para cada amostra e sua respectiva variação na distância lamelar, como indicado na Tabela 5.

Amostra*	Índice de reação (% IR)	Caulinita (d/Á)	Caulinita e KAc (d/Å)	Variação da distância lamelar
C0	-	7,16	-	-
CKAc20	-	7,16	-	-
CKAc30	-	7,16	-	-
C5KAc20	91,06	7,16	14,17	7,01
C5KAc30	95,25	7,16	14,01	6,85
C10KAc20	76,10	7,16	14,01	6,85

C10KAc30	81,81	7,16	14,01	6,85
*C0: caulinita pura;	CKAc20: caulinita p	oura intercalada cor	m acetato de por	tássio a 20%; CKAc30:
caulinita pura interc	alada com acetato de	e potássio a 30%; C	5KAc20: caulinita	a com ativação de ácido
fosfórico a 5 mol L-	<sup>1</sup> e intercalada com a	cetato de potássio	a 20%; C5KAc30	: caulinita com ativação
de ácido fosfórico a	a 5 mol L <sup>-1</sup> e intercala	ida com acetato de	potássio 30%; C	10KAc20: caulinita com
ativação de ácido f	osfórico a 10 mol L <sup>-1</sup>	e intercalada com	acetato de potás	ssio a 20%; C10KAc30:
caulinita com ativaç	ão de ácido fosfórico a	a 10 mol L <sup>-1</sup> e interc	alada com acetat	o de potássio a 30%.

Pode-se verificar que as amostras com ativação ácida 5 mol L<sup>-1</sup> obtiveram os maiores IR de intercalação (C5AC20 e C5AC30). Por EDS, a % at. de potássio das amostras com ativação ácida 5 mol L<sup>-1</sup> e intercaladas é menor em relação as amostras com ativação ácida 10 mol L<sup>-1</sup>. Desta forma, acredita-se que a quantidade de acetato de potássio adicionado nas amostras não influenciou o processo de intercalação, e sim a ativação ácida.

A distância interlamelar do pico referente ao produto de intercalação das amostras que passaram por ativação ácida antes da intercalação praticamente dobraram em relação a caulinita pura. Isso se deve ao fato da intercalação do KAc aumentar o espaçamento entre as lamelas.

# 5.3 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (IVTF)

Os espectros das amostras obtidos por IVTF são mostrados abaixo e em grupos de amostras de acordo com os diferentes tratamentos realizados.

Os espectros da caulinita e da metacaulinita com a ativação ácida estão apresentados na Figura 10.



**Figura 10 – Espectros de IVTF da caulinita pura e dos tratamentos realizados.** \* C0: caulinita pura; C5: caulinita com ativação de ácido fosfórico a 5 mol L<sup>-1</sup>; C10: caulinita com ativação de ácido fosfórico a 10 mol L<sup>-1</sup>; CT5: metacaulinita com ativação de ácido fosfórico a 5 mol L<sup>-1</sup>; CT10: metacaulinita com ativação de ácido fosfórico a 10 mol L<sup>-1</sup>.

As vibrações na faixa de 3653, 3670 e 3697 cm<sup>-1</sup> da caulinita pura representam as hidroxilas localizadas na superfície interna da caulinita, proveniente do estiramento AI-OH, e ainda, o dubleto em 3653 e 3670 cm<sup>-1</sup> é característico em caulinita cristalina e altamente ordenada (BUDZIAK FUKAMACHI; WYPYCH; MANGRICH, 2007; MATUSIK, 2014; PANDA et al., 2010; SAHNOUN; BOUAZIZ, 2012).

A banda em 3620 cm<sup>-1</sup> é referente as hidroxilas internas, ou seja, são as hidroxilas da superfície interlamelar da caulinita que se encontram entre as suas camadas tetraédricas e octaédricas (AYODELE, 2013; FROST et al., 2003; LI et al., 2009).

De acordo com Panda et al. (2010) a banda na região de 3340 cm<sup>-1</sup> para a caulinita pura, representa a adsorção de água na superfície da caulinita e a banda em 1634 cm<sup>-1</sup> é proveniente da vibração de flexão da água livre na superfície da sílica.

As vibrações na região de 1115 cm<sup>-1</sup> da caulinita, representam o grupamento –SiO da superfície da caulinita e as bandas em 910, 795 e 755 cm<sup>-1</sup> representam, respectivamente, as vibrações AI-AI-OH, AI-Mg-OH, Si-O-AI da folha da argila. A alta intensidade da banda 910 cm<sup>-1</sup> é devido as vibrações dos grupos hidroxila. A banda em 539 cm<sup>-1</sup> também representa as alterações de Si-O-AI (AYODELE, 2013; PANDA et al., 2010; SAHNOUN; BOUAZIZ, 2012).

Nos espectros da caulinita ativada é possível observar um aumento na intensidade dos picos em 3340 cm<sup>-1</sup> e 1634 cm<sup>-1</sup>, representando uma maior quantidade de água nas amostras. Esse fato pode ser justificado devido ao processo de lixiviação que ocorreu durante a ativação ácida (PANDA et al., 2010).

Na banda em 3620 cm<sup>-1</sup>, atribuída aos grupos internos de hidroxilas, após a ativação ácida é possível observar que ocorre a diminuição de intensidade nessa região. Ayodele (2013), atribuiu este fato ao ataque dos prótons aos grupamentos estruturais das hidroxilas resultando na desidroxilação e sucessiva lixiviação do alumínio. A ocorrência da lixiviação do alumínio também foi verificada pelas técnicas de EDS e DRX.

As alterações mais visíveis nos espectros de IVTF são observadas no intervalo de 1250<sup>-1</sup>000 cm<sup>-1</sup>, no qual ocorre o surgimento de uma nova banda na região de 1100 cm<sup>-1</sup> atribuída a vibração de P – O (SAHNOUN; BOUAZIZ, 2012).

A ativação ácida induziu ao alargamento e a diminuição da intensidade das bandas de Si – O, Si – O - AI e AI – OH (1115, 755, e 539 e 910 cm<sup>-1</sup>, respectivamente), indicando que ocorreu a distorção das camadas tetraédricas e octaédricas, como observado também através da técnica de DRX. Sahnoun e Bouaziz (2012), descrevem que esse fato é uma evidência de que a caulinita fica menos ordenada após a ativação ácida.

Nos espectros após o tratamento térmico, no qual a caulinita é transformada em metacaulinita, verifica-se uma diminuição na intensidade das bandas de AI-OH em 3670, 3697 e 3653 cm<sup>-1</sup> e ainda na banda em 3340 cm<sup>-1</sup> referente a adsorção de água na superfície da caulinita, devido a desidroxilação da caulinita.

Quando a metacaulinita é ativada com ácido a banda na região de 3340 cm<sup>-1</sup> torna-se novamente mais intensa devido a lixiviação durante o processo. Essa região e a região de 1646 cm<sup>-1</sup>, de acordo com Louati et al., (2014), também é atribuída as vibrações de alongamento e deformação dos grupos O-H e H-O-H das moléculas de água contidas nas amostras de metacaulinita com ativação ácida.

As vibrações em 3600 a 3700 cm<sup>-1</sup> referentes aos grupos hidroxila da superfície interna e as hidroxilas internas da caulinita praticamente desaparecem após o tratamento térmico e a ativação ácida indicando a desordem cristalina nessas

amostras. E ainda, conforme descrito por Borges et al., (2015), esses grupos hidroxila formam moléculas de água por transferência de prótons (BORGES et al., 2015; BUDZIAK FUKAMACHI; WYPYCH; MANGRICH, 2007).

A banda referente as vibrações de P – O na região de 1000 a 1100 cm<sup>-1</sup> permanece para a metacaulinita com ativação ácida, no entanto, mais evidente e com maior intensidade em relação a caulinita com ativação ácida.

Na região de 900 a 920 cm<sup>-1</sup> verifica-se a ausência de uma banda que, segundo Elimbi, Tchakoute e Njopwouo (2011), representa a efetivação de um processo de ativação ácida da metacaulinita.

Os espectros de IVTF da inserção de fontes de fosfato e potássio em caulinita e metacaulinita com ativação ácida seguiram o mesmo perfil espectral do tratamento utilizado com pequenas modificações.

Os espectros da caulinita sem nenhum tratamento submetida a inserção de fontes do fósforo e potássio está representado na Figura 11.



Figura 11 – Espectros de IVTF da caulinita pura com intercalação de fosfato de potássio monobásico (a) e fosfato de potássio bibásico (b).

\* C0: caulinita pura; K: fosfato de potássio monobásico; CK10: caulinita intercalada com K a 10%; CK20: caulinita intercalada com K a 20%; CK30: caulinita intercalada com K a 30%; K2: fosfato de potássio bibásico; CK210: caulinita intercalada com K2 a 10%; CK220: caulinita intercalada com K2 a 20%; CK230: caulinita intercalada com K2 a 30%.

Observa-se uma diminuição na intensidade das bandas características da caulinita e um aumento nas bandas referentes a adsorção de água (3340 e 1634 cm<sup>-1</sup>), tais modificações são decorrentes da lixiviação a qual as amostras foram submetidas durante o processo de intercalação.

As amostras CK210 e CK20 apresentam uma banda de pequena intensidade na região de 1270 cm<sup>-1</sup> referente a estiramento P=O presente na estrutura do fosfato de potássio (NAKAMOTO, 1970).

Na Figura 12 apresenta-se os espectros de IVTF da inserção de fontes de fosfato e potássio em caulinita com ativação ácida a 5 mol L<sup>-1</sup>.



**Figura 12 – Espectros de IVTF da caulinita com ativação de ácido fosfórico 5 mol L**<sup>-1</sup> **e com intercalação de fosfato de potássio monobásico (a) e fosfato de potássio bibásico (b).** \* C0: caulinita pura; K: fosfato de potássio monobásico; C5K10: caulinita intercalada com K a 10%; C5K20: caulinita intercalada com K a 20%; C5K30: caulinita intercalada com K a 30%; K2: fosfato de potássio bibásico; C5K210: caulinita intercalada com K2 a 10%; C5K20: caulinita intercalada com K2 a 20%; C5K230: caulinita intercalada com K2 a 30%.

Observa-se apenas uma modificação nos espectros das amostras C5K20, C5K30 e C5K230, a formação de uma banda na região de 1270 cm<sup>-1</sup>, referente a estiramento P=O presente na estrutura do fosfato de potássio (NAKAMOTO, 1970).

Os espectros das amostras de caulinita com ativação ácida a 10 mol L<sup>-1</sup> estão apresentados na Figura 13.



**Figura 13 – Espectros de IVTF da caulinita com ativação de ácido fosfórico 10 mol L**<sup>-1</sup> **e com intercalação de fosfato de potássio monobásico (a) e fosfato de potássio bibásico (b).** \* C0: caulinita pura; K: fosfato de potássio monobásico; C10K10: caulinita intercalada com K a 10%; C10K20: caulinita intercalada com K a 20%; C10K30: caulinita intercalada com K a 30%; K2: fosfato de potássio bibásico; C10K210: caulinita intercalada com K2 a 10%; C10K220: caulinita intercalada com K2 a 20%; C10K230: caulinita intercalada com K2 a 30%.

Da mesma forma que as amostras com ativação ácida (5 mol L<sup>-1</sup>), observouse que a intercalação ocasionou o desaparecimento das bandas na região de 3500 a 3800 cm<sup>-1</sup> nas amostras C10K30, C10K220 e C10K230, indicando que a caulinita sofreu o processo de desidroxilação e teve sua estrutura desordenada (AYODELE, 2013).

Verifica-se que com o aumento da concentração de fosfato inserido na caulinita com a ativação ácida, a banda em 1100 cm<sup>-1</sup>, atribuída a vibração P – O, se torna mais nítida. Em relação as duas fontes distintas de fosfato, observa-se na Figura 13 (b) que o fosfato de potássio bibásico apresenta essa banda mais intensa e definida, corroborando os resultados da técnica de DRX e da análise qualitativa, no qual o fosfato de potássio bibásico apresentou porcentagens atômicas maiores que o fosfato de potássio monobásico.

As amostras metacaulinita com ativação ácida submetidas a análise de IVTF estão apresentadas nas Figuras 14 e 15.



**Figura 14 – Espectros de IVTF da metacaulinita com ativação de ácido fosfórico 5 mol L**<sup>-1</sup> **e com intercalação de fosfato de potássio monobásico (a) e fosfato de potássio bibásico (b).** \* CT: metacaulinita; K: fosfato de potássio monobásico; CT5K10: caulinita intercalada com K a 10%; CT5K20: caulinita intercalada com K a 20%; CT5K30: caulinita intercalada com K a 30%; K2: fosfato de potássio bibásico; CT5K210: caulinita intercalada com K2 a 10%; CT5K20: caulinita intercalada com K2 a 20%; CT5K230: caulinita intercalada com K2 a 30%.

Através dos espectros de IVTF das amostras de metacaulinita com ativação ácida representados na Figura 14, é possível verificar que a intercalação ocasionou mudanças na região de 3340 e 1634 cm<sup>-1</sup> referente a adsorção de água na superfície da metacaulinita e na região de 1100 cm<sup>-1</sup>, no qual se encontra a banda atribuída a vibração P – O (PANDA et al., 2010; SAHNOUN; BOUAZIZ, 2012).

A banda referente a vibração P – O se altera com o aumento das concentrações das soluções utilizadas no processo de intercalação, tornando-se mais intensa e mais evidente. Observa-se ainda, que as amostras com intercalação de K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> apresentam intensidades ainda mais evidentes que a intercalação com o KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>. Corroborando assim, os resultados verificados na análise qualitativa pela técnica de EDS.

Na Figura 15 apresenta-se os espectros de IVTF das amostras de metacaulinita com a ativação ácida a 10 mol L<sup>-1</sup> submetidas a intercalação.



**Figura 15 – Espectros de IVTF da metacaulinita com ativação de ácido fosfórico 10 mol L**<sup>-1</sup> **e com intercalação de fosfato de potássio monobásico (a) e fosfato de potássio bibásico (b).** \* CT: metacaulinita pura; K: fosfato de potássio monobásico; C10K10: caulinita intercalada com K a 10%; C10K20: caulinita intercalada com K a 20%; C10K30: caulinita intercalada com K a 30%; K2: fosfato de potássio bibásico; C10K210: caulinita intercalada com K2 a 10%; C10K20: caulinita intercalada com K2 a 20%; C10K230: caulinita intercalada com K2 a 30%.

Observa-se de maneira geral, uma maior desestruturação da caulinita nas amostras, no qual as bandas na região 3600 a 3700 cm<sup>-1</sup> desaparecem completamente para as amostras com intercalação a 10 e 30 % da Figura 15 (a) e (b).

Nas amostras com intercalação de 20 % não ocorreu o desaparecimento completo das bandas nesta mesma região, confirmando uma maior presença de alumínio nas amostras com intercalação a 20 %, como foi observado na análise qualitativa por EDS. Verifica-se também, a presença da banda referente a vibração de P – O em 1100 cm<sup>-1</sup>, com maior intensidade em relação as amostras anteriores.

Os espectros de IVTF das amostras de caulinita pura e de caulinita com ativação ácida submetidas a intercalação de acetato de potássio estão representadas na Figura 16.



Figura 16 – Espectros de IVTF da caulinita com ativação ácida e intercalação de acetato de potássio.

\* C0: caulinita pura; CKAc20: caulinita pura intercalada com acetato de potássio a 20%; CKAc30: caulinita pura intercalada com acetato de potássio a 30%; C5KAc20: caulinita com ativação de ácido fosfórico a 5 mol L<sup>-1</sup> e intercalada com acetato de potássio a 20%; C5KAc30: caulinita com ativação de ácido fosfórico a 5 mol L<sup>-1</sup> e intercalada com acetato de potássio 30%; C10KAc20: caulinita com ativação de ácido fosfórico a 5 mol L<sup>-1</sup> e intercalada com acetato de potássio 30%; C10KAc20: caulinita com ativação de ácido fosfórico a 10 mol L<sup>-1</sup> e intercalada com acetato de potássio a 20%; C10KAc30: caulinita com ativação de ácido fosfórico a 10 mol L<sup>-1</sup> e intercalada com acetato de potássio a 30%.

Observa-se na região de 1600 cm<sup>-1</sup> uma banda referente a vibração de flexão da água livre na superfície da sílica decorrente dos processos de ativação ácida e intercalação (PANDA et al., 2010).

Na região de 1400 cm<sup>-1</sup> ocorrem a deformação CH de CH<sub>3</sub> e o estiramento C=O (COO<sup>-</sup>), essa banda só é observada nas amostras intercaladas que foram submetidas a ativação ácida. Essa vibração molecular constata a presença de acetato de potássio nas amostras (CHENG et al., 2010).

5.4 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG) E ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTG) O comportamento térmico e a estabilidade térmica das amostras obtidas foram verificados pela análise termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (DTG). A Figura 17 representa os termogramas da caulinita pura e dos diferentes tratamentos utilizados antes da intercalação.



**Figura 17 – Curvas TG e DTG das amostras de caulinita com as modificações químicas.** \* C0: caulinita pura; C5: caulinita com ativação de ácido fosfórico 5 mol L<sup>-1</sup>; C10: caulinita com ativação de ácido fosfórico a 10 mol L<sup>-1</sup>; CT5: metacaulinita com ativação de ácido fosfórico a 5 mol L<sup>-</sup> <sup>1</sup>; CT10: metacaulinita com ativação de ácido fosfórico a 10 mol L<sup>-1</sup>.

Na Figura 17, nas curvas TG e DTG da caulinita pura observa-se um evento exotérmico em 518 °C referente a desidroxilação da caulinita (CHENG et al., 2012).

Na ativação ácida a 10 mol L<sup>-1</sup> (C10) o evento exotérmico de desidroxilação da caulinita permanece com a mesma temperatura que o observado na caulinita pura (C0), e na ativação ácida a 5 mol L<sup>-1</sup> o evento exotérmico é deslocado para uma temperatura maior, em 570 °C.

A curva DTG da caulinita com ativação ácida a 5 mol L<sup>-1</sup> (Figura 17 – C5) apresenta também um evento em 74 °C decorrente da perda da umidade da amostra obtida durante o processo de ativação, e ainda um evento 170 °C, o qual é atribuído a degradação do fosfato de alumínio (CHARFI; DHOUIB SAHNOUN; BOUAZIZ, 2013).

Após o tratamento térmico, a metacaulinita (CT) obtida apresenta na curva DTG eventos exotérmicos em 57 °C referente a perda de água da amostra, em 203 e 220 °C referentes a perda de massa em aproximadamente 3 % da metacaulinita e em 641 °C observa-se um evento exotérmico proveniente da sua desidroxilação. Por DRX observa-se para essa amostra a presença de picos com menor cristalinidade em relação a caulinita (GARDOLINSKI; WYPYCH; CANTÃO, 2001).

Com a ativação ácida a 5 mol L<sup>-1</sup> na metacaulinita (CT5) verifica-se a perda de água presente na amostra a uma temperatura de 88 °C e em 499 °C observa-se um evento exotérmico com pouca perda de massa, referente a desidroxilação.

A perda de água para a amostra CT10 ocorre a uma temperatura de 97 °C, o evento exotérmico em 193 °C é referente ao monofosfato de alumínio presente no ácido fosfórico. A presença de fósforo também é observada por EDS, apresentando uma maior % at. para a amostra com maior concentração de ácido e por DRX também é observada a baixa cristalinidade (CHARFI; DHOUIB SAHNOUN; BOUAZIZ, 2013).

As curvas TG e DTG com a identificação dos picos máximos dos eventos exotérmicos em cada amostra intercalada com fosfato de potássio monobásico e fosfato de potássio bibásico são apresentados nas Figuras 18, 19 e 20.



Temperatura (°C)

Figura 18 – Curvas TG e DTG das amostras de caulinita pura com intercalação de fosfato de potássio monobásico e bibásico.



Figura 19 – Curvas TG e DTG das amostras de caulinita com ativação ácida a 10 e a 5 mol  $L^{-1}$  e intercalação de fosfato de potássio monobásico e bibásico.



Figura 20 – Curvas TG e DTG das amostras de caulinita com tratamento térmico e ativação ácida intercaladas com fosfato de potássio monobásico e bibásico.

Com o auxílio das curvas TG e DTG das Figuras 18, 19 e 20 foi possível obter a Tabela 6, a qual apresenta as temperaturas e as porcentagens de perda de massa para os eventos exotérmicos.

	Perda de	e Água	Degradação Al(PO <sub>4</sub> )		Desidroxilação	
Amostras	Temp. (°C)	Massa (%)	Temp. (°C)	Massa (%)	Temp. (ºC)	Massa (%)
C0	-	-	-	-	411 – 697	13
C5	39 - 139	4	139 – 196	1	437 – 687	8
C10	-	-	-	-	411 – 670	13
СТ	34 – 127	7	-	-	450 – 680	5
CT5	31 – 164	6	-	-	432 – 572	2
CT10	31 – 152	10	152 – 248	3	-	-
CK10	-	-	192 – 246	1	411 – 707	11
CK210	-	-	192 – 240	1	417 – 686	11
CK20	-	-	191 – 231	1	418 – 688	10
CK220	-	-	272 – 364	0,6	364 – 703	12
CK30	-	-	264 – 377	0,8	377 – 716	10
CK230	-	-	269 – 377	1	377 - 709	10
C5K10	-	-	116 – 157	1	386 – 695	9
C5K210	33 – 152	2	152 – 238	1	410 – 697	7
C5K20	-	-	96 – 165	2	379 – 670	8
C5K220	31 – 121	2	187 – 249	2	432 – 678	6
C5K30	-	-	114 – 159	3	376 – 605	7
C5K230	31 – 199	3	199 - 261	3	430 – 664	5
C10K10	27 110	2	119 – 168	1 /1	202 650	F
CIUKIU	57 - 119	3	/168 - 213	1/1	392 - 039	5
C10K210	33 – 135	4	192 – 254	3	-	-
C10K20	41 – 110	2	110 – 171	3	377 – 598	5
C10K220	41 – 111	3	185 – 249	3	-	-
C10K30	38 – 95	2	98 – 162	5	388 – 602	5
C10K230	35 – 95	2	189 – 249	3	437 – 633	-
CT5K10	31 – 164	4	-	-	423 – 630	2
CT5K210	37 – 172	4	177 – 211	0,4	430 – 645	1
CT5K20	40 – 100	2	118 – 162	2	388 – 583	2
CT5K220	34 – 153	4	200 – 242	2	437 - 633	-
CT5K30	37 – 115	2	115 – 160	2	395 – 609	2
CT5K230	37 – 201	5	202 - 295	3	441 – 617	2
CT10K10	37 – 169	5	169 – 235	2	-	-
CT10K210	37 – 176	6	-	-	-	-
CT10K20	-	-	115 – 161	3	433 – 649	2
CT10K220	37 – 194	5	194 – 250	3	-	-
CT10K30	34 – 111	2	111 – 164	2	413 - 633	2
CT10K230	-	-	204 – 248	5	-	-

Tabela	6 -	Tabela	das	temperaturas	е	perdas	de	massa	(%)	dos	eventos	exotérmicos
verifica	idos p	oor análi	se tér	rmica diferenci	al.							

Observa-se para as amostras tratadas com K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> temperaturas maiores para os eventos exotérmicos da degradação do fosfato de alumínio. Charfi et al. (2013), relaciona as temperaturas para a degradação do fosfato de alumínio, no qual

a degradação do difosfato de alumínio ocorre na região de 200 a 220 °C e a degradação de metafosfato de alumínio ocorre na região de 300 a 320 °C (CHARFI; DHOUIB SAHNOUN; BOUAZIZ, 2013).

Para as amostras com tratamento térmico e ativação ácida verifica-se uma diminuição significativa na porcentagem de massa. De acordo com Charfi, Dhouib Sahnoun e Bouaziz (2013), esse fato pode ser explicado devido ao fosfato reagir com o alumínio e/ou sílica, esgotando assim, a quantidade de metacaulinita.

#### 5.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A análise de MEV obtida das amostras com os diferentes tratamentos foram comparados em relação a caulinita pura. Na Figura 21 estão as imagens obtidas por MEV.



Figura 21 – Micrografias eletrônicas de varredura da caulinita pura (C0), caulinita com ativação de ácido fosfórico a 5 mol L<sup>-1</sup> (C5), caulinita com ativação de ácido fosfórico a 10 mol L<sup>-1</sup> (C10), metacaulinita com ativação de ácido fosfórico a 5 mol L<sup>-1</sup> (CT5) e metacaulinita com ativação de ácido fosfórico a 10 mol L<sup>-1</sup> (CT10).

A amostra C5 apresenta-se mais aglomerada do que a caulinita e apresenta algumas cavidades em sua superfície. Por intermédio da análise textural por adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> (BET) verifica-se que a área superficial diminui em relação a amostra de caulinita pura.

Já a amostra C10 está mais compacta e com poucos poros em relação a caulinita pura, corroborando os resultados de área superficial por análise textural por adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> (BET).

A superfície da amostra CT apresenta-se muito semelhante à da caulinita pura, sendo confirmado pelo resultado de área superficial, tal qual é próximo a da caulinita pura.

A amostra CT5 apresenta-se com uma superfície mais rugosa que a caulinita pura e verifica-se a presença de muitas cavidades. Por intermédio da análise textural por adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> (BET), verificou-se valor de área superficial muito alto quando comparado com a caulinita pura. Indicando a eficiência da ativação ácida e do tratamento térmico.

Por fim, é possível observar na amostra com tratamento térmico e ativação ácida a 10 mol L<sup>-1</sup> (CT10) uma maior aglomeração e suas cavidades são maiores. Por análise textural por adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> (BET) observa-se que ocorre uma diminuição em relação a caulinita pura, isto se deve provavelmente ao tipo de tratamento que a caulinita é submetida, no qual ocorre a diminuição da cristalinidade da amostra, como observado por DRX.

#### 5.6 ANÁLISE TEXTURAL POR ADSORÇÃO/DESSORÇÃO DE N2 (BET)

Com a análise textural por adorcão/dessorção de N<sub>2</sub> das amostras da caulinita pura e da caulinita com as modificações química foi obtido os parâmetros descritos na Tabela 7.

Amostra	Área Superficial (m²/g)	Volume do Poro (cc/g)	Diâmetro do poro (nm)
C0	7,701	0,038	3,13
C5	4,327	0,059	3,14
C10	4,620	0,007	3,15
СТ	6,806	0,038	3,13
CT5	198,670	0,069	3,99
CT10	6,642	0,027	3,96

Tabela 7 – Tabela dos parâmetros obtidos pela análise textual por adsorção e dessorção de Nitrogênio.

As análises mostram uma diminuição da área superficial em comparação a caulinita pura, apenas para a amostra CT5 observa-se a área superficial de 198,67m<sup>2</sup>/g, resultado em uma área superficial 25 vezes superior ao da caulinita pura (7,701 m<sup>2</sup>/g). Esta análise foi repetida e apresentou os mesmos resultados.

Na literatura observa-se que a área superficial para a caulinita pura apresenta-se com valores entre 10 a 20 m<sup>2</sup>/g, para a metacaulinita ocorre um decréscimo de até 2 m<sup>2</sup>/g e para a caulinita com ativação ácida observa-se um aumento de até 10 vezes. Já com os dois tratamentos, a desaluminação ácida em metacaulinita ocasiona um aumento no volume de poro, embora haja a geração de poros em forma de fenda e consequentemente um aumento de até 20 vezes em relação a caulinita (AYODELE, 2013; BELVER; BAÑARES MUÑOZ; VICENTE, 2002; VOLLET; MACEDO; MASCARENHAS, 1994).

Em geral, as amostras analisadas neste trabalho não seguiram o comportamento que é encontrado na literatura, como observado na Tabela 6. Essa variação pode ser erro do equipamento ou do analista.

Observa-se, no entanto, para as amostras C5, C10, CT e CT10 que ocorreu uma diminuição da área superficial em relação a caulinita pura.

As curvas de adsorção e dessorção das amostras com os diferentes tratamentos são mostradas na Figura 22. De acordo com a IUPAC as curvas são do Tipo II, típicas para adsorção em multicamadas e pode ocorre em sólidos não porosos ou com poros razoavelmente grandes. Sua histerese é caracterizada do tipo H3, tal qual, é associada a agregados não rígidos de partículas em forma de placa, originando poros em fenda e é típica para mesoporos, com poros de tamanho e formatos não uniformes (Sing et al, 1985; Kumar, 1995).

Pelo diâmetro dos poros também é possível verificar que estes são classificados como mesoporos, pois possuem diâmetro entre 2 e 50 nm (ALOTHMAN, 2012).



Figura 22 – Isotermas da adsorção e dessorção de nitrogênio da caulinita pura (C0), caulinita com ativação ácida a 5 mol L<sup>-1</sup> (C5), caulinita com ativação ácida a 10 mol L<sup>-1</sup> (C10), metacaulinita (CT), metacaulinita com ativação ácida a 5 mol L<sup>-1</sup> (CT5), metacaulinita com ativação ácida a 10 mol L<sup>-1</sup> (CT10).

#### 6 CONCLUSÃO

Por intermédio das técnicas de EDS, DRX e IVTF verificou-se que as amostras que foram submetidas ao tratamento térmico e a ativação ácida (CT5 e CT10), de maneira geral, apresentaram as maiores concentrações de fósforo após a adição de KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> e K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>.

As amostras com adições de KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> e K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> tiveram % at. bem variadas observadas por EDS, no entanto, de modo geral, as amostras CT5 e CT10 foram as que apresentaram as maiores concentrações de potássio.

O tratamento térmico transformou a caulinita numa fase mais reativa, a metacaulinita, tornando as amostras mais susceptíveis ao processo de ativação ácida. Esse comportamento foi observado pelas análises de EDS e DRX.

Já a ativação ácida possibilitou a coordenação do fosfato ao silício e/ou ao alumínio presentes na estrutura da caulinita, como observado por DRX pela presença da unidade polimérica Si-O-AI-O-P.

Os difratogramas de raios X mostram que as amostras com tratamento térmico e ativação ácida apresentam um pico na região de 20° a 28° de 20 referentes a formação de fosfato de alumínio. Observa-se que as amostras tratadas com fosfato de potássio bibásico apresentam um pico com maior intensidade para a formação desse fosfato em relação ao fosfato de potássio monobásico, isto se deve provavelmente a estrutura do fosfato de potássio bibásico apresentar dois oxigênios coordenantes.

Pela análise térmica foi verificado que a temperatura do evento exotérmico de degradação do fosfato é maior para as amostras com fosfato de potássio bibásico, ou seja, necessita de uma maior temperatura para romper as ligações, levando a crer que o potássio se liga mais fortemente na estrutura da caulinita.

A caulinita com ativação ácida e modificada com acetato de potássio ocasionou um aumento na distância interlamelar superior a caulinita pura, fato este que não ocorreu para nenhuma das amostras modificadas com KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> e K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, isso ocorreu provavelmente a estrutura do acetato de potássio ser mais favorável em formar ligações em relação ao fosfato de potássio monobásico e bibásico.

Observou-se por EDS que a maior % at. de potássio é atribuída a amostra que foi submetida a maior concentração de ácido, utilizado na ativação ácida, e com a solução de CH<sub>3</sub>COOK de maior concentração (C10KAc30).

No entanto, o índice de reação (IR) apresentou maiores valores para as amostras com ativação ácida a 5 mol L<sup>-1</sup>. Na literatura, verificou-se a intercalação de acetato de potássio em caulinita sem ativação ácida, e neste trabalho, contatou-se que as amostras com ativação ácida em menor concentração obtiveram os melhores resultados de intercalação como observados na tabela referente aos índices de reação das amostras.

#### REFERÊNCIAS

ADEBOWALE, K. O.; UNUABONAH, I. E.; OLU-OWOLABI, B. I. Adsorption of some heavy metal ions on sulfate- and phosphate-modified kaolin. **Applied Clay Science**, v. 29, n. 2, p. 145–148, abr. 2005.

ALOTHMAN, Z. A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials. **Materials**, v. 5, n. 12, p. 2874–2902, 17 dez. 2012.

AYODELE, O. B. Effect of phosphoric acid treatment on kaolinite supported ferrioxalate catalyst for the degradation of amoxicillin in batch photo-Fenton process. **Applied Clay Science**, v. 72, p. 74–83, fev. 2013.

BELVER, C.; BAÑARES MUÑOZ, M. A.; VICENTE, M. A. Chemical Activation of a Kaolinite under Acid and Alkaline Conditions. **Chemistry of Materials**, v. 14, n. 5, p. 2033–2043, maio 2002.

BHATTACHARYYA, K. G.; SEN GUPTA, S. Influence of Acid Activation of Kaolinite and Montmorillonite on Adsorptive Removal of Cd(II) from Water. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 46, n. 11, p. 3734–3742, maio 2007.

BORGES, R. et al. Solid-state mechanochemical activation of clay minerals and soluble phosphate mixtures to obtain slow-release fertilizers. **Clay Minerals**, v. 50, n. 2, p. 153–162, 1 jun. 2015.

BUDZIAK FUKAMACHI, C. R.; WYPYCH, F.; MANGRICH, A. S. Use of Fe(3+) ion probe to study the stability of urea-intercalated kaolinite by electron paramagnetic resonance. **Journal of colloid and interface science**, v. 313, n. 2, p. 537–41, 15 set. 2007.

CHARFI, A.; DHOUIB SAHNOUN, R.; BOUAZIZ, J. Characterization and mechanical properties of phosphate-kaolin clay. **Powder Technology**, v. 235, p. 633–639, fev. 2013.

CHENG, H. et al. Thermal behavior and decomposition of kaolinite-potassium acetate intercalation composite. **Thermochimica Acta**, v. 503-504, n. 2010, p. 16–20, maio 2010.

CHENG, H. et al. The thermal behavior of kaolinite intercalation complexes-A review. **Thermochimica Acta**, v. 545, p. 1–13, out. 2012.

CHENG, H. et al. The molecular structure of kaolinite–potassium acetate intercalation complexes: A combined experimental and molecular dynamic simulation study. **Applied Clay Science**, v. 116-117, p. 273–280, nov. 2015.

DENG, Y.; WHITE, G. N.; DIXON, J. B. Effect of structural stress on the intercalation rate of kaolinite. **Journal of colloid and interface science**, v. 250, n. 2, p. 379–93, 15 jun. 2002.

DJEMAI, A. et al. Behavior of Paramagnetic Iron during the Thermal Transformations of Kaolinite. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 84, n. 5, p. 1017–1024, maio 2001.

EDX, T. E. M.; XU, H.; DEVENTER, J. S. J. VAN. Microstructural characterisation of geopolymers synthesised from kaolinite / stilbite mixtures using XRD, MAS-NMR, SEM / EDX, . Cement and Concrete Research, v. 32, p. 1705–1716, 2002.

ELBOKL, T. A; DETELLIER, C. Intercalation of cyclic imides in kaolinite. **Journal of colloid and interface science**, v. 323, n. 2, p. 338–48, 15 jul. 2008.

FROST, R. L. et al. Modification of the Hydroxyl Surface in Potassium-Acetate-Intercalated Kaolinite between 25 and 300 ° C. n. 13, p. 7421–7428, 2000a.

FROST, R. L. et al. Effect of water on the formamide-intercalation of kaolinite. **Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy**, v. 56A, n. 9, p. 1711–29, ago. 2000b.

FROST, R. L. et al. The effect of mechanochemical activation upon the intercalation of a high-defect kaolinite with formamide. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 265, n. 2, p. 386–395, set. 2003.

GARDOLINSKI, J. E. F. C.; LAGALY, G. Grafted organic derivatives of kaolinite: II. Intercalation of primary n-alkylamines and delamination. **Clay Minerals**, v. 40, n. 4, p. 547–556, 1 dez. 2005.

GARDOLINSKI, J. E.; WYPYCH, F.; CANTÃO, M. P. Esfoliação e Hidratação da Caulinita após Intercalação com Uréia. **Química Nova**, v. 24, p. 761–767, 2001.

GUERRA, D. L.; AIROLDI, C.; DE SOUSA, K. S. Adsorption and thermodynamic studies of Cu(II) and Zn(II) on organofunctionalized-kaolinite. **Applied Surface Science**, v. 254, n. 16, p. 5157–5163, jun. 2008.

HAI, Y. et al. Modification of acid-activated kaolinite with TiO2 and its use for the removal of azo dyes. **Applied Clay Science**, v. 114, p. 558–567, set. 2015.

KOOLI, F. et al. Effect of acid activation of Saudi local clay mineral on removal properties of basic blue 41 from an aqueous solution. **Applied Clay Science**, v. 116-117, p. 23–30, nov. 2015.

LAPIDES, I.; YARIV, S. Thermo-X-ray-diffraction analysis of dimethylsulfoxidekaolinite intercalation complexes. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 97, n. 1, p. 19–25, 27 abr. 2009.

LASSINANTTI GUALTIERI, M.; ROMAGNOLI, M.; GUALTIERI, A. F. Preparation of phosphoric acid-based geopolymer foams using limestone as pore forming agent – Thermal properties by in situ XRPD and Rietveld refinements. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 35, n. 11, p. 3167–3178, out. 2015.

LENARDA, M. et al. Solid acid catalysts from clays: preparation of mesoporous catalysts by chemical activation of metakaolin under acid conditions. **Journal of colloid and interface science**, v. 311, n. 2, p. 537–43, 15 jul. 2007.

LE-PING, L. et al. Applied Clay Science Preparation of phosphoric acid-based porous geopolymers. **Applied Clay Science**, v. 50, n. 4, p. 600–603, 2010.

LI, Y. et al. Kaolinite intercalation precursors. **Clays and Clay Minerals**, v. 57, n. 6, p. 779–786, 1 dez. 2009.

LOPES, P. C.; DIAS, F. A.; DA SILVA, L. R. D. Decomposition kinetics by thermogravimetry for the intercalation of kaolin with dimethylsulphoxide. **Materials** Letters, v. 57, n. 22-23, p. 3397–3401, jul. 2003.

MA, H.; WANG, B.; WANG, Y. Application of molybdenum and phosphate modified kaolin in electrochemical treatment of paper mill wastewater. **Journal of hazardous materials**, v. 145, n. 3, p. 417–23, 16 jul. 2007.

MAKÓ, E.; RUTKAI, G.; KRISTÓF, T. Simulation-assisted evidence for the existence of two stable kaolinite/potassium acetate intercalate complexes. **Journal of colloid and interface science**, v. 349, n. 1, p. 442–5, 1 set. 2010.

MATUSIK, J. Arsenate, orthophosphate, sulfate, and nitrate sorption equilibria and kinetics for halloysite and kaolinites with an induced positive charge. **Chemical Engineering Journal**, v. 246, p. 244–253, jun. 2014.

MATUSIK, J.; KŁAPYTA, Z.; OLEJNICZAK, Z. NMR and IR study of kaolinite intercalation compounds with benzylalkylammonium chlorides. **Applied Clay Science**, v. 83-84, p. 426–432, out. 2013.

MELO, V. DE F.; WYPYCH, F. Caulinita e Haloisita. In: ALLEONI, L. R. F.; MELO, V. DE F. (Eds.). **Química e Mineralogia do Solo**. 1. ed. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. p. 427–504.

NAKAMOTO, K. Infrared Spectra of Inorganic and Coordenation Compounds. 2. ed. ed. United States of America: [s.n.]. p. 1 - 338

PANDA, A. K. et al. Effect of sulphuric acid treatment on the physico-chemical characteristics of kaolin clay. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 363, n. 1-3, p. 98–104, jun. 2010.

PTÁČEK, P. et al. Kinetics and mechanism of three stages of thermal transformation of kaolinite to metakaolinite. **Powder Technology**, v. 264, p. 439–445, set. 2014.

SAHNOUN, R. D.; BOUAZIZ, J. Sintering characteristics of kaolin in the presence of phosphoric acid binder. **Ceramics International**, v. 38, n. 1, p. 1–7, jan. 2012.

SHEN, Z.; SIMON, G. P.; CHENG, Y.-B. Comparison of solution intercalation and melt intercalation of polymer–clay nanocomposites. **Polymer**, v. 43, n. 15, p. 4251–4260, jul. 2002.

SPENCE, A.; KELLEHER, B. P. FT-IR spectroscopic analysis of kaolinite-microbial interactions. **Vibrational Spectroscopy**, v. 61, p. 151–155, jul. 2012.

ŠTUBŇA, I.; VARGA, G.; TRNÍK, A. Investigation of kaolinite dehydroxylations is still interesting. **Epitoanyag - Journal of Silicate Based and Composite Materials**, v. 58, n. 1, p. 6–9, 2006.

TEIXEIRA-NETO, É.; TEIXEIRA-NETO, Â. A. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 809–817, 2009.

VOLLET, D. R.; MACEDO, J. C. D.; MASCARENHAS, Y. P. Pore structure characterization of kaolin , metakaolin , and their acid-treated products using small-angle X-ray scattering. **Applied Clay Science**, v. 8, p. 397–404, 1994.

XU, H. et al. Preparation of kaolinite nanotubes by a solvothermal method. **Ceramics International**, v. 41, n. 5, p. 6463–6469, jun. 2015.

ZHANG, Q.; TONGAMP, W.; SAITO, F. Mechanochemical synthesis of kaolin– KH2PO4 and kaolin–NH4H2PO4 complexes for application as slow release fertilizer. **Powder Technology**, v. 212, n. 2, p. 354–358, out. 2011.